

„Dynamischer“ Dampfdruck von Wasser

Edmund Truernit

1963



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555224_0064

"Dynamischer" Dampfdruck von Wasser

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig-Maximilians-Universität
zu München

vorgelegt
von
Edmund Truernit
aus
Neheim-Hüsten

München 1963



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. B. Stuke
2. Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 13. 11. 1963

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Diese Arbeit wurde in der Zeit von November 1956 bis Juni 1963 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. Stuke, danke ich herzlich für die Anleitung zu dieser Arbeit, für seine stets bereitwillige und freundliche Unterstützung bei allen experimentellen und theoretischen Fragen und für die gute persönliche Atmosphäre, welche die Zusammenarbeit für mich sehr fruchtbar gestaltet hat.

Mein Dank gilt auch dem Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab, für die mir gegebene Möglichkeit, diese Arbeit an seinem Institut durchzuführen.

Ferner danke ich der Gesellschaft für Linde's Eismaschinen A.G., insbesondere Herrn Ingenieur L. Poth, für die freundliche Übernahme von Schweiß- und Biegearbeiten, dem Leiter der Institutswerkstatt, Herrn Feinmechanikermeister M. Zellner, sowie dem Hausmeister des Institutes, Herrn Oberwerkmeister H. Meier, für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Vorversuche	7
3. Die endgültige Apparatur	13
A. Die Erzeugung der frischen Wasseroberfläche	13
B. Das Kreislaufsystem	18
C. Die Stabilisierung der Strahlgeschwindigkeit	19
D. Der Thermostat	20
E. Die Vakuumapparatur	21
F. Die Meßanordnung	23
4. Die Versuchsdurchführung	25
A. Die Vorbereitung des Versuchs	25
B. Die Messung	26
5. Die Versuchsergebnisse	27
A. Kontrollmessung des Gleichgewichtsdampfdrucks	27
B. Messung des dynamischen Dampfdrucks	28
C. Die Pumpwirkung des Meßstrahls	32
6. Diskussion	33
A. Pumpwirkung des Strahls	34
B. Abkühlung der Strahloberfläche im Zusammenhang mit Oberflächenneubildung	36
C. Gleichgewichtsoberfläche im Meßraum	38
D. Krümmung der Strahloberfläche	40
E. Oberflächenfilm kapillaraktiver Verunreinigungen auf der Strahloberfläche	40
Literaturverzeichnis	43

1. Einleitung

Im Übergangsgebiet zwischen zwei Phasen, der Grenzschicht, herrschen andere physikalische Bedingungen als in den jeweiligen Phasen; insbesondere gibt es dort (gegenüber der kugelsymmetrischen Kraftverteilung in den isotrop vorausgesetzten Phasen) eine Vorzugsrichtung, die Normale zur Grenzschicht. Aus diesem Grunde ist die Struktur einer Grenzschicht stets von der der homogenen Phasen verschieden.

Bei Neubildung einer Grenzfläche, d.h. Transport von Molekülen aus dem Flüssigkeitsinnern in die Grenzfläche, hat diese zunächst dynamische (vom Gleichgewichtszustand verschiedene) Eigenschaften, und es dauert eine bestimmte Zeit, bis sich Gleichgewicht eingestellt hat. Diese Zeitdauer wird zweckmäßig durch Relaxationszeiten charakterisiert, d.h. Zeiten, in denen der Anfangswert der jeweils betrachteten Größe auf den e -ten Teil abgefallen ist.

Bei reinen Orientierungsvorgängen ist die Relaxationszeit extrem kurz, in der Größenordnung von 10^{-11} sec (FISCHER ¹), so daß hinsichtlich dieses Vorgangs normalerweise (und auch beim Problem dieser Arbeit) spontane Gleichgewichtseinstellung angenommen werden kann.

Sind Diffusionsvorgänge zur Einstellung des Gleichgewichts notwendig, wie bei Adsorption grenzflächenaktiver Stoffe und Einstellung elektrischer Doppelschichten, so sind viel längere Einstellzeiten plausibel und insbesondere in bezug auf den ersten Vorgang oft gemessen worden.

Daß aber auch bei frischen Oberflächen reinen Wassers Abweichungen vom Gleichgewicht bei verhältnismäßig langen Relaxationszeiten auftreten, zeigen die folgenden experimentellen Befunde.

Bereits LENARD ² vermutete eine meßbare Einstellungsgeschwindigkeit der Oberflächenstruktur bei Wasser, die sich insbesondere in einer Zeitabhängigkeit der Oberflächenspannung äußern sollte. Auf seine Anregung hin wurde diese Zeitabhängigkeit von HISS ³ und später von SCHMIDT und STEYER ⁴, KLEINMANN ⁵ und SEITZ ⁶ gemessen.

Die statische Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung durch Messung der Steighöhe in Kapillaren wurde dazu ins Dynamische abgewandelt.

¹ Literaturangaben siehe Seite 43.

An der Kapillarenöffnung, die höher liegt als der statischen Steighöhe entspricht, wird mittels eines darüber hinweg geblasenen Luftstroms Unterdruck und durch Zerstäubung des hochsteigenden Wassers frische Oberfläche erzeugt. Nach Abstellen des Luftstroms bleibt die Oberfläche eine gewisse Zeit in der Kapillarenöffnung stehen und sinkt dann ab. Die Aufenthaltsdauer in der Kapillarenöffnung wird (unter Berücksichtigung von Korrekturen) als Oberflächenalter angesehen, dem der aus der dynamischen Steighöhe (Höhe der Kapillarenöffnung über dem Flüssigkeitsspiegel im Versuchsgefäß) ermittelte dynamische Oberflächenspannungswert zugeordnet wird. Variiert wird der Abstand zwischen Kapillarenöffnung und Wasserspiegel.

HISS erhielt bei 16°C und einem von ihm gemessenen Gleichgewichtswert der Oberflächenspannung von $73,8 \text{ dyn cm}^{-1}$ einen Wert von $81,2 \text{ dyn cm}^{-1} \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ nach Abstellen des Luftstroms. Der von ihm gefundene maximale Wert der Oberflächenspannung war $82,7 \text{ dyn cm}^{-1}$.

SCHMIDT und STEYER verbesserten die Methode und ermittelten bei 18°C und einem Gleichgewichtswert von $\sigma_{\infty} = 72,5 \text{ dyn cm}^{-1}$ als Anfangswert der Oberflächenspannung $90,3 \text{ dyn cm}^{-1}$ bei einer Relaxationszeit von etwa 10^{-3} sec .

KLEINMANN gewinnt durch Extrapolation seiner Ergebnisse für die Oberflächenspannung zur Zeit Null (extrem frische Oberfläche) bei 20°C $\sigma_c = 166 \text{ dyn cm}^{-1}$, also mehr als den doppelten Wert der Gleichgewichtsoberflächenspannung. Der Gleichgewichtswert hatte sich 10^{-2} sec nach Neubildung praktisch eingestellt. SEITZ bestätigt mit der gleichen Methode den Wert KLEINMANNs von $\sigma_0 = 166 \text{ dyn cm}^{-1}$ für 20°C und gibt als Relaxationszeit bei dieser Temperatur $\tau = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ sec an}^{+)}$.

Mit einer völlig anderen Methode, nämlich der Untersuchung an Wasserglocken, haben BUCHWALD und KOENIG⁸, PALLASCH⁹ und GOERING¹⁰ ebenfalls dynamische Oberflächenspannungen gemessen. Diese Wasserglocken wurden mit Hilfe eines Strahls erzeugt, der senkrecht auf eine ebene, kreisförmige Platte auftraf, von der sich das Wasser nach allen Seiten gleichmäßig verteilte und dabei einen glockenförmigen Film bildete. Die Form der Glocke hängt von der Oberflächenspannung ab, d.h. diese wird aus der Glockenform bestimmt.

⁺⁾ Der Vollständigkeit wegen sei hier angemerkt, daß die Existenz dynamischer Oberflächenspannungswerte für reines Wasser von verschiedenen Autoren angezweifelt worden ist; siehe insbesondere DEFAY und HOMMELN⁷. Diese Autoren glauben, daß die gemessenen Effekte auf nicht berücksichtigten Viskositäts- und Trägheitseinflüssen beruhen.

BUCHWALD und KOENIG fanden bei 12°C und einem Oberflächenalter von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ sec $\sigma = 81,5$ dyn cm⁻¹ gegenüber $\sigma_{\infty} = 73,8$ dyn cm⁻¹, PALLASCH erzielt bei 10°C Werte bis $\sigma = 83$ dyn cm⁻¹ bei einem $\sigma_{\infty} = 72,8$ dyn cm⁻¹.

GOERING bekam je nach Versuchsbedingungen für die dynamische Oberflächenspannung Werte bis zu $\sigma = 130$ dyn cm⁻¹ bei 19,5°C, wobei er $\sigma_{\infty} = 72,8$ dyn cm⁻¹ zugrunde legte. Die von ihm errechnete Relaxationszeit war $\tau = 6,5 \cdot 10^{-3}$ sec.

Ein dritter Zugang zum dynamischen Oberflächenverhalten reinen Wassers ergibt sich aus Messungen des Verdampfungskoeffizienten von HICKMANN¹¹ an frischen Wasseroberflächen.

Bei Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit von Flüssigkeiten in ein Hochvakuum hatte sich herausgestellt, daß nicht die gemäß einer von HERTZ abgeleiteten Formel zu erwartende Menge verdampfte, sondern nur ein Bruchteil davon. Dieser Bruchteil (der Verdampfungskoeffizient β) lag z.B. bei Messungen am Quecksilber durch KNUDSEN¹² zunächst bei $\beta = 0,5 \cdot 10^{-3}$, stieg bei Reinigung der Oberfläche auf $\beta = 0,11$ und erreichte mit Steigerung der Bemühung um saubere Oberfläche den möglichen Maximalwert von $\beta = 1$.

Bei Messungen für Wasser unter ebenfalls starker Bemühung um saubere Bedingungen fand PRUEGER¹³: $\beta = 0,02$, ALTY¹⁴: $\beta = 0,036$.

HICKMANN vertritt nun die Ansicht, daß es unvernünftig sei, für Wasser oder eine andere Flüssigkeit vom Werte eins verschiedene, charakteristische Koeffizienten zu erwarten, und glaubt, daß der Verdampfungskoeffizient nur von der Reinheit der Oberfläche abhängt und unter hinreichend sauberen Bedingungen in allen Fällen $\beta = 1$ sei.

Er realisierte diese Bedingungen, indem er einen Wasserstrahl aus einer Düse austreten ließ und in einer Gegendüse wieder auffing. und erreichte bei Temperaturen zwischen 6°C und 7°C und einer Expositionszeit der Strahloberfläche von $2,28 \cdot 10^{-3}$ sec je nach Art der Auswertung $\beta = 0,16$ bis 0,35 und bei einer Expositionszeit von $0,99 \cdot 10^{-3}$ sec ein $\beta = 0,26$ bis 0,47. Den seiner Meinung nach "wahren" Wert hatte er damit noch nicht erreicht.

Diese Versuchsergebnisse lassen sich jedoch völlig anders deuten¹⁵. Bei der HICKMANNschen Methode wird nämlich nicht nur eine weitgehend saubere, sondern zugleich auch eine frische Oberfläche erzeugt. Danach hätte HICKMANN also einen "dynamischen" Verdampfungskoeffizienten, d.h. den einer Ungleichgewichtsoberfläche, gemessen.

Von diesem Standpunkt aus stützen die HICKMANNschen Messungen zunächst die Annahme einer Relaxationszeit von der Größenordnung 10^{-3} sec. Daß sich aus den "dynamischen" Verdampfungskoeffizienten auch dynamische Oberflächenspannungswerte abschätzen lassen, ist in demselben Zusammenhang¹⁵ gezeigt worden. Unter der Voraussetzung, daß $\beta = 0,04$ den Verdampfungskoeffizienten der Gleichgewichtsoberfläche darstellt und die extrem frische Wasseroberfläche den Wert $\beta = 1$ besitzt, ergibt sich $\sigma_0 = 205,2 \text{ dyn cm}^{-1}$, d.h. ein Wert, der mit den von KLEINMANN und SEITZ mitgeteilten experimentellen Daten vergleichbar ist.

Schließlich läßt sich noch aus dem Oberflächenfließverhalten reinen Wassers auf das Vorhandensein meßbarer dynamischer Oberflächenspannungswerte schließen¹⁶.

Als Hauptursache für die verhältnismäßig langsame Einstellung des Gleichgewichts in einer frischen Wasseroberfläche ist die Bildung einer wenige Moleküllagen dicken "Eisschicht" anzusehen.

Im Eis sind die Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen vernetzt¹⁷. Im Wasser sind diese Bindungen nur teilweise gelöst, z.B. bei Wasser von 0°C erst zu ein Achtel. Nimmt man in der Gleichgewichtsoberfläche eine mindestens eine Moleküllage umfassende völlige Vernetzung an (dies wird durch die vorgenannten experimentellen Ergebnisse nahe gelegt¹⁵), die sich nach Oberflächenneubildung erst einstellen muß, so wird dadurch eine verhältnismäßig lange Relaxationszeit plausibel.

Es ist nun naheliegend, bei den Molekülen in einer Ungleichgewichtsoberfläche auch eine gegenüber dem Gleichgewichtszustand verschiedene Übergangstendenz zur Dampfphase zu erwarten.

Wenn die starke Kopplung zwischen Oberflächenschicht und darunter liegender Flüssigkeit stationär gestört ist, sollte die locker an die Oberflächenschicht gekoppelte Dampfphase einen vom Wert für totales Gleichgewicht abweichenden partiellen Gleichgewichtswert annehmen können, den "dynamischen" Dampfdruck.

Mit Hilfe einer quasithermodynamischen Rechnung hat STUKE¹⁸ einen Zusammenhang zwischen dynamischer Oberflächenspannung und einem dynamischen Dampfdruck hergeleitet; die Rechnung ist auf folgende Voraussetzungen aufgebaut:

1) Die besonderen Grenzflächeneigenschaften lassen sich im wesentlichen in der obersten Molekülschicht lokalisieren.

2) Das Gleichgewicht zwischen dieser Schicht und der darunter liegenden Flüssigkeit ist stationär gestört, die Schicht selbst befindet sich jedoch im inneren Gleichgewicht, d.h. alle Vorgänge, die mit der Wechselwirkung der Moleküle in der Oberflächenschicht zusammenhängen, verlaufen rasch gegenüber den Vorgängen aufgrund der Wechselwirkung zwischen Oberflächenschicht und Unterlage.

Die monomolekulare Oberflächenschicht wird dann als eigene Phase betrachtet, für die sich ein (mittleres) chemisches Potential angeben läßt, so daß für das partielle Gleichgewicht gilt:

$$\mu_{\text{Flüssigkeit}} \neq \mu_{\text{Oberfl.}} = \mu_{\text{Dampf}}$$

gegenüber den Bedingungen des allgemeinen Gleichgewichts

$$\mu_{\text{Flüssigkeit}} = \mu_{\text{Oberfl.}} = \mu_{\text{Dampf}}$$

(μ = chem. Potential).

Eine einfache thermodynamische Rechnung ergibt unter den genannten Voraussetzungen für den dynamischen Dampfdruck P_d :

$$P_d = P_g e^{-\frac{o_m}{RT} (\sigma_0 - \sigma_\infty)} \quad (1)$$

(P_g = Gleichgewichtsdampfdruck, R = allgem. Gaskonstante, T = abs. Temperatur, $o_m = v^{\frac{2}{3}} L^{\frac{1}{3}}$, v = Molvolumen, L = LOSCHMIDT'sche Zahl).

Da aus thermodynamischen Stabilitätsbedingungen stets $\sigma_0 > \sigma_\infty$, folgt daraus

$$P_d < P_g,$$

d.h. bei genügend langer Einstellzeit der Wasserstruktur und hinreichend großem dynamischem Spannungseffekt (siehe die oben genannten Experimentalarbeiten) sollte eine hinreichend frische Wasseroberfläche einen meßbar geringeren Dampfdruck zeigen als die Gleichgewichtsoberfläche gleicher Temperatur.

Unter Zugrundelegung der oben genannten experimentellen Daten ergeben sich gemäß Gl. (1) für den dynamischen Dampfdruck die Werte der Tabelle 1.

Tabelle 1

	$\sigma_c - \sigma_\infty$	$\frac{P_d - P_g}{P_g} \cdot 100$
HISS	8,9	-19
SCHMIDT u. STEYER	17,8	-34
KLEINMANN, SEITZ	93,5	-89
GOERING	57,2	-74

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, diesen vermuteten dynamischen Dampfdruck zu messen.

2. Vorversuche

Die wichtigste Voraussetzung für die Einstellung eines partiellen Gleichgewichtsampfdrucks P_d über einer Ungleichgewichtsoberfläche ist die Stationarität dieser Ungleichgewichtsoberfläche. Eine definierte stationäre Ungleichgewichtsoberfläche läßt sich wohl am einfachsten mittels eines Wasserstrahls erzeugen, der aus einer Düse austritt und in einer Gegendüse wieder aufgefangen wird, d.h. ganz entsprechend der HICKMANNschen Anordnung zur Messung des Verdampfungskoeffizienten "reiner" Oberflächen.

Da sich solche Bedingungen prinzipiell bereits mit einer Wasserstrahlpumpe erreichen lassen, wurden die ersten Vorversuche mit einer an die Wasserleitung angeschlossenen Wasserstrahlpumpe (SP) durchgeführt, deren Strahlkammer über ein Differentialmanometer (DM) mit einem ruhende Wasseroberfläche enthaltenden Kölbchen (VK) verbunden war (siehe Abbildung 1),

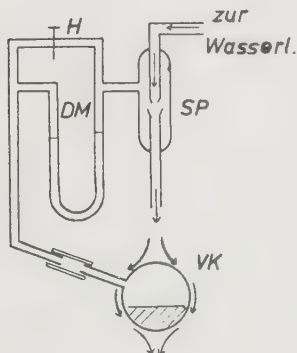


Abb. 1: Vorversuch mit Wasserstrahlpumpe

-
- SP = Wasserstrahlpumpe
DM = Differentialmanometer
VK = Kolben mit Vergleichsoberfläche
H = Hahn

das durch das aus der Pumpe fließende Wasser thermostatisiert wurde. Unter einer Reihe von Ausführungsformen und Einzelexemplaren wurde die Pumpe ausgesucht, die die größte Rückschlagsfestigkeit und deren Strahl die geringste Spritzneigung aufwies, da in die "Meßkammer" (mit der frischen Wasseroberfläche in Berührung stehender Dampfraum) übertretendes Spritzwasser den erwarteten Effekt schwächen muß (alte, d.h. Gleichgewichtsoberfläche in der Meßkammer). Eingehender wird der Einfluß des Spritzwassers später diskutiert.

Als Manometerfüllung wurde im Interesse hoher Anzeigeempfindlichkeit Tetralin (Dichte $0,97 \text{ g cm}^{-3}$) benutzt.

Jeweils etwa 5 bis 10 Minuten nach Versuchsbeginn stellte sich ein einigermaßen stationärer Zustand ein.

Die abgelesenen Druckdifferenzen waren bei verschiedenen Versuchen sehr unterschiedlich und zeigten sowohl leicht niedrigere (bis zu 2 Torr) als auch gelegentlich leicht höhere Drucke (bis zu 1 Torr) am Strahl gegenüber der Vergleichsoberfläche.

Die schlechte Reproduzierbarkeit der Ablesungen wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Wasserstrahlpumpe infolge von Druckschwankungen in der Wasserleitung häufig zurückschlug. Deshalb konnte ein wirklich stationärer Zustand nicht erreicht werden. Schwerer überschaubar ist noch der Einfluß der im Wasser gelösten Luft.

Aus diesen Gründen wurde eine aufwendigere Apparatur mit einem geschlossenen Kreislaufsystem für das Wasser gebaut. Darin läßt sich einerseits durch Entgasung der störende Einfluß der Luft beseitigen, andererseits tritt wegen der konstanten Bedingungen im Kreislauf ein Rückschlagen der Wasserstrahlpumpe nicht mehr auf.

In vielen Punkten stimmte die nun benutzte Anordnung bereits mit der endgültigen, im nächsten Kapitel beschriebenen Apparatur überein. Die nachfolgende Beschreibung übergeht daher weitgehend die Problematik und beschränkt sich auf die zum Verständnis wesentlichen Punkte.

Die Abbildung 2 zeigt schematisch die Versuchsanordnung. (Die im Text in Klammern eingefügten Abkürzungen kennzeichnen jeweils die entsprechenden Apparaturteile.) Die Apparatur war bis auf das nun benutzte Kreislaufsystem aus Glas gefertigt. Der Übergang zum Kreislaufsystem wurde an beiden Seiten durch je einen Tombakfaltenbalg bewerkstelligt. Die Verbindungen innerhalb der Glasapparatur wurden durch Schliffe hergestellt, um Änderungen an der Apparatur zu erleichtern.

Nach dem Austritt aus der Umlaufpumpe wurde das Wasser in einem handelsüblichen Thermostaten (Ths) auf konstante Temperatur gebracht. Da die Meßanordnung nicht im ganzen thermostatisiert werden konnte, wurden ihre mit dem Kreislaufwasser in Berührung stehenden Teile zwischen Strahl und Vergleichsoberfläche zur Wärmeisolierung mit Asbestschnur umwickelt, um Temperaturdifferenzen zwischen beiden möglichst zu vermeiden. Außerdem wurden die Versuche immer sehr dicht bei Zimmertemperatur ausgeführt, wobei die Versuchstemperatur stets etwa $0,5^{\circ}\text{C}$ tiefer lag. Eine höhere Temperatur als Zimmertemperatur durfte nicht benutzt werden, wegen der dann erfolgenden

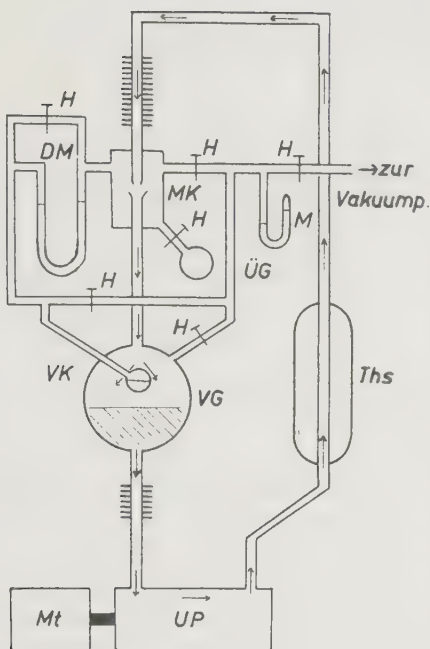


Abb. 2: Vorversuch mit verschiedenen Meßdüsen

- MK = Meßkammer
 ÜG = Überlaufgefäß
 DM = Differentialmanometer
 M = verk. Quecksilbermanometer
 VK = Kölbchen mit Vergleichsoberfläche
 VG = Vorratsgefäß
 Ths = Thermostat
 UP = Umlaufpumpe
 Mt = Motor
 H = Hahn
 Die eingezeichneten Pfeile deuten den Wasserkreislauf an.

Kondensation des Wasserdampfes an der Wandung der Apparatur. Die angegebene Temperaturdifferenz von $-0,5^{\circ}\text{C}$ bot ausreichende Sicherheit gegen Temperaturschwankungen in der Umgebung der Meßanordnung während der Versuchsdauer. Damit war die Meßmöglichkeit jedoch auf einen kleinen Temperaturbereich beschränkt, wobei die jeweils zu benutzende Temperatur außerdem noch durch die gerade herrschende Zimmertemperatur festgelegt war.

Zur Entlüftung des Wassers wurde eine Drehschieberpumpe verwendet. Das Wasser mit der ruhenden Vergleichsoberfläche befand sich wieder in einem kleinen Kölbchen (VK), das vom Wasser aus dem Strahl temperiert wurde und dazu mittels Schliff in das Vorratsgefäß (VG) eingeführt war, ohne jedoch in das dort befindliche Wasser einzutauchen.

Das Vorratsgefäß diente zur Stabilisierung des Wasserkreislaufs. Die Temperatur im Vorratsgefäß wurde gemessen und erwies sich während des Versuches innerhalb der Grenzen $\pm 5 \cdot 10^{-2}^{\circ}\text{C}$ als konstant.

Zur Messung der Druckdifferenz wurde ein mit Phthalsäurediäthylester (Dichte $1,13 \text{ g cm}^{-3}$; geringer Dampfdruck) gefülltes Differentialmanometer (DM) benutzt, zur Kontrolle des Absolutdrucks in der Apparatur ein verkürztes Quecksilbermanometer (M).

Der Strahl selbst wurde in der Meßkammer (MK) erzeugt. Um ein Spritzen von vornherein auszuschließen, wurde das Wasser in einem an einer Stelle verengten Glasrohr geführt, das von der Seite her angebohrt war. Dabei legte sich jedoch zunächst das Wasser nach der Öffnung nicht wieder an (siehe Abbildung 3).



Abb. 3: Schema des Strömungsbildes
in einfacher Lochdüse

Ein Anliegen des Wassers ist jedoch notwendig, da sonst ein zumindest teilweiser Druckausgleich zwischen Meßkammer und Vorratsgefäß stattfindet.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, durch Änderung der Abmessungen, - wobei die Formgebung der Düse im wesentlichen erhalten blieb -, ein Anliegen zu erreichen, wurde die Form der Düse entsprechend Abbildung 4 (Einkerbung unter der Öffnung) verändert. Diese Maßnahme hatte den beabsichtigten Erfolg.

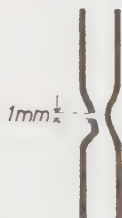


Abb. 4: Modifizierte Lochdüse

Bei Versuchsbeginn wurden alle Teile der Apparatur gründlich entlüftet. Die eingebauten Hähne (siehe Abb. 2, Seite 9) ermöglichten dies für jeden Abschnitt der Apparatur einzeln. Dies war notwendig, da die große Wassermenge im Kreislaufsystem zur Befreiung von Luft wesentlich längere Zeit benötigte als das Wasser auf der Vergleichsseite (das in dieser Zeit schon völlig verdampft gewesen wäre), und außerdem, um die Meßkammer am Schluß der Versuchsvorbereitung zusätzlich austrocknen zu können, was durch vorsichtiges Erwärmen der Strahlkammer mit einer Heißluftdusche beschleunigt wurde. Beim Anlaufen der Umlaufpumpe war ein Spritzen am Strahl nämlich nicht zu vermeiden. Der Hauptteil des dabei in die Meßkammer gelangenden Wassers konnte zwar im Überlaufgefäß aufgefangen und dort zur Messung von der Meßkammer abgetrennt werden, jedoch blieb durch die Benetzung der Wandung genügend Gleichgewichtsoberfläche zurück, um die Messung zu stören; der Rest des Wassers war daher abzutrocknen.

Nach diesen Vorbereitungen wurden alle Hähne zur Messung geschlossen. Die Expositionszeit der Strahloberfläche betrug 10^{-4} sec. (Aus der durchfließenden Menge bestimmt.) Mit einer Düse gemäß Abbildung 4 ergab sich im stationären Zustand, der nach etwa 2 Stunden erreicht wurde, eine Druckerniedrigung über der frischen Strahloberfläche gegenüber Gleichgewichtsdampfdruck¹⁹ von

$$\Delta P = P_d - P_g = -3,5 \text{ Torr bei } 22^\circ\text{C}$$

$$P_g = 19,8 \text{ Torr, } \frac{\Delta P}{P_g} = -0,18$$

Eine Wiederholung des Versuchs bei gleicher Temperatur und gleichem Strahlalter ergab nur

$$\Delta P = -0,9 \text{ Torr, } \frac{\Delta P}{P_g} = -0,045$$

Leider konnte der Ursache des Unterschiedes in den Ergebnissen nicht nachgegangen werden, da die Glasdüse zerbrach. Den Messungen ist daher nur ein bedingter Wert beizumessen.

Diese Glasdüsen waren bei Neuanfertigung in ihren Abmessungen nur ungefähr reproduzierbar. Wegen dieses Nachteils, der zu ihrer außerordentlichen Bruchanfälligkeit noch hinzukam, wurde fortan auf Glasdüsen überhaupt verzichtet.

In die Meßkammer wurde nun provisorisch eine Metalldüse eingebaut, wie sie im nächsten Kapitel beschrieben wird.

Messungen bei 20,4°C ergaben

$$\Delta P = -1,6 \text{ Torr}, P_g = 18 \text{ Torr}, \frac{\Delta P}{P_g} = -0,089$$

bei einer Expositionszeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec. Dieser Wert war reproduzierbar, wie insgesamt 5 durchgeführte Versuche zeigten. Auch die Zeitdauer bis zur Einstellung des stationären Zustandes war in allen Fällen gleich groß und betrug etwa 2 Stunden.

Bei 19,2°C wurde in einem anderen Versuch ermittelt (Expositionszeit ebenfalls $5 \cdot 10^{-5}$ sec):

$$\Delta P = -1,45 \text{ Torr}, P_g = 16,7 \text{ Torr}, \frac{\Delta P}{P_g} = -0,087$$

Wegen des bereits erwähnten Zwangs zur Anpassung der Versuchstemperatur an Zimmertemperatur konnte die Messung bei dieser Temperatur nicht wiederholt werden.

Ein weiterer Versuch bei 18,2°C ergab nach 2 Stunden eine wesentlich größere Druckdifferenz, $\Delta P = -2,8$ Torr, die dann noch gleichmäßig weiter anstieg. Dies konnte nur auf einer Undichtigkeit auf der Seite der Vergleichsoberfläche beruhen. (Es sei daran erinnert, daß zur Messung ein Differentialmanometer verwendet wurde, bei dem auf diese Weise eine entsprechende Dampfdruckerniedrigung vorgetäuscht werden kann.) Die Messung war aus diesem Grunde zu verwerfen.

Die Notwendigkeit zur Temperaturanpassung sowie die Bruchanfälligkeit der Glasapparatur, auch noch nach Einbau einer Metalldüse, waren Veranlassung zum Aufbau der im nächsten Kapitel beschriebenen Metallapparatur.

3. Die endgültige Apparatur

Das Prinzip der Versuchsanordnung ist in den Vorversuchen bereits geschildert. Aus diesem Grunde sei gleich zur Beschreibung der endgültigen Apparatur (siehe Abbildung 5, S. 14) übergegangen.

Die Meßkammer (MK) befand sich in dem Kreislaufsystem bestehend aus dem Vorratsgefäß (VG), der Umlaufpumpe (UP) nebst Antriebsaggregat und dem Wärmeaustauscher (WA).

Der sich in der Meßkammer einstellende Dampfdruck der frischen Wasseroberfläche wurde mittels eines Differentialmanometers (DM) gegen den Dampfdruck einer ruhenden Wasseroberfläche gleicher Temperatur gemessen, er ließ sich auch mittels eines verkürzten Quecksilbermanometers (M) absolut bestimmen.

Eine Vakuumapparatur (in Abbildung 5 nur angedeutet) diente zur Entlüftung der Apparatur vor der Messung.

Die Apparatur bestand aus Stabilitätsgründen überwiegend aus Metall, da bruchanfällige Glas-Metallübergänge möglichst vermieden werden sollten. Darüber hinaus gestattete die Metallausführung wegen ihrer guten Wärmeleitfähigkeit eine gute Thermostatisierung im Thermostaten (Ths), in dem sich alle für die Messung wesentlichen Teile der Apparatur befanden.

Zu den einzelnen Funktionsgruppen ist folgendes zu sagen:

A. Die Erzeugung der frischen Wasseroberfläche

Wesentlich für den Versuch ist sauberes Austreten des Strahls aus der Düse und ebenso sauberes Eintreten in die Gegendüse. Gerade Letzteres erforderte längere Bemühung.

Die Düse hatte an der Austrittsstelle einen Durchmesser von 2 mm; um in dem Rohrsystem den Strömungswiderstand klein zu halten, wurde ein innerer Rohrdurchmesser von 10 mm gewählt. Das machte eine Anpassung an den Austrittsdurchmesser der Düse notwendig, damit keine Kontraktion des austretenden Strahles auftrat. - Bekanntlich kommt die Kontraktion eines aus einer Öffnung austretenden Strahles dadurch zustande, daß die austretende Flüssigkeit eine senkrecht zur Strahlachse gerichtete Geschwindigkeitskomponente hat. (Die Stromfäden treten dann nicht parallel aus, sondern bilden miteinander

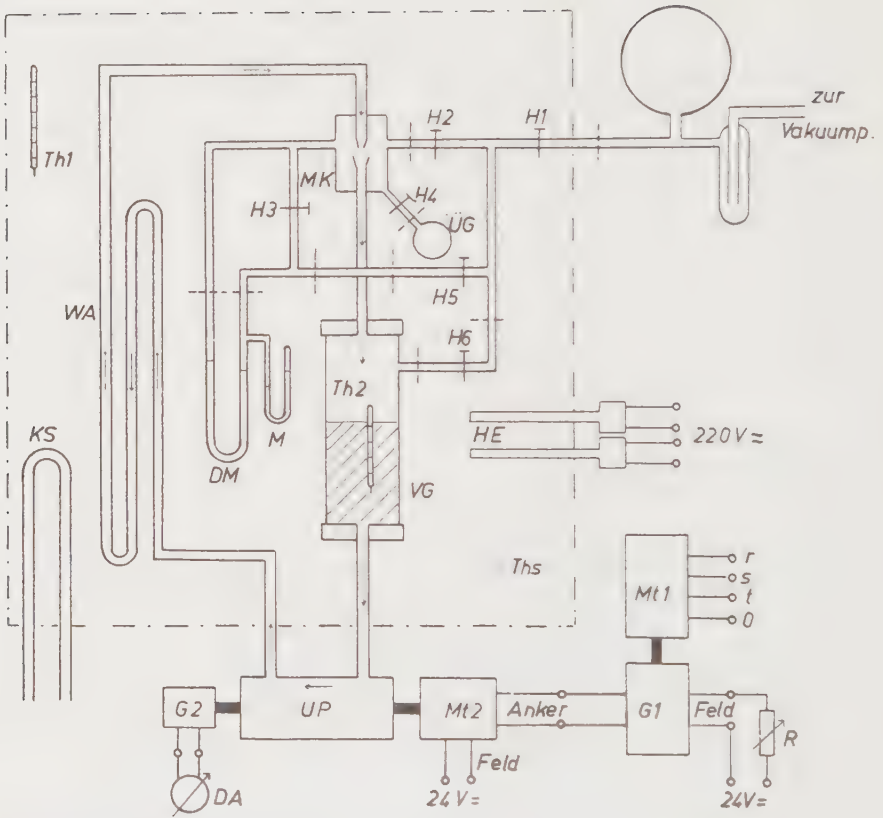


Abb. 5: Schema der endgültigen Versuchsanordnung

MK = Meßkammer	KS = Kühlturbine
ÜG = Überlaufgefäß	H = Hahn
DM = Differentialmanometer	Th = Thermometer
M = verk. Quecksilbermanometer	Mt = Motor
VG = Vorratsgefäß	G = Generator
UP = Umlaufpumpe	DA = Drehzahlzeiger
Ths = Thermostat	R = Schiebewiderstand
WA = Wärmeaustauschschlange	r, s, t = Phasen des Drehstroms
HE = Heizelemente	

Die eingezeichneten Pfeile deuten den Wasserkreislauf an.

Die Trennstellen der Vakuumpumpe sind durch Strichelung gekennzeichnet.

spitze Winkel.) - Bei einem zu raschen Übergang vom Durchmesser des Umlaufrohres auf den der Austrittsöffnung wäre wegen der von der Strahlgeschwindigkeit abhängigen Kontraktion der Durchmesser des Strahls an der Eintrittsstelle der Gegendüse abhängig von seiner Austrittsgeschwindigkeit geworden. Dies hätte die Gestaltung der Gegendüse erheblich erschwert. Ein allmählicher Übergang vom größeren auf den kleineren Durchmesser wurde mit einer Düsenform gemäß Abbildung 6 erreicht.

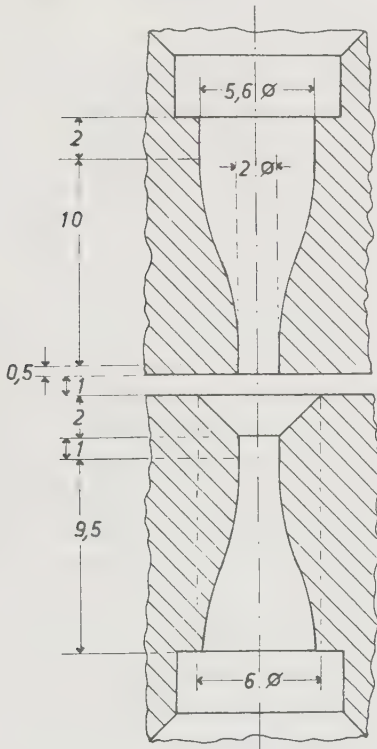


Abb. 6: Die Meßdüse (Maße in mm)

Düse und Gegendüse waren miteinander verschraubt und innerhalb der Meßkammer über je eine Konusdichtung mit dem Rohrsystem des Kreislaufs verbunden. Die dadurch zusätzlich auftretende Stoßstelle vor der Austrittsöffnung war, - wie Versuche zeigten -, hinreichend weit von der Austrittsöffnung entfernt und beeinflusste den Strahl nicht. Dies galt um so mehr für weitere Stoß-

stellen innerhalb des Kreislaufsystems, sowie für die Krümmungen innerhalb des Rohrsystems. Ein ursprünglich als Strömungsberuhiger verwendeter spiralförmig aufgewickelter Blechstreifen unmittelbar oberhalb der Düse erwies sich als überflüssig und wurde später weggelassen.

Daß die Düse genau radialsymmetrisch sein mußte, um einen schwingenden Strahl und damit Eintrittsschwierigkeiten in die Gegendüse zu vermeiden, sei nur kurz erwähnt, da die Bedingung hinreichender Radialsymmetrie bei Herstellung der Düse auf einer Drehbank einfach zu erfüllen ist.

Die für die Stabilität des Strahls kritischen Abmessungen der Gegendüse wurden durch Vorversuche ermittelt. Dabei waren zwei Bedingungen wesentlich: Einerseits mußte der Strahl in der Gegendüse gut an der Wandung anliegen (Nicht-anliegen des Strahls hätte mindestens teilweisen Druckausgleich zwischen Meßkammer (MK) und Vorratsgefäß (VG) möglich gemacht), andererseits durfte der Strahl an der Kontaktstelle mit der Auffangdüse nicht spritzen, da Spritzwasser in der Meßkammer die Anwesenheit alter Oberfläche und damit zumindest eine Schwächung des erwarteten Effekts bedeutet hätte (siehe Diskussion).

Der engste Durchmesser der Gegendüse wurde gleich dem Durchmesser der Austrittsöffnung gemacht. Dadurch ließ sich die erste Bedingung erfüllen. Die Erfüllung der zweiten war wesentlich schwieriger:

Um ein Spritzen des Strahles zu verhindern, war es notwendig, daß die Achsen von Auffangdüse, Strahl und Gegendüse zusammenfielen. Abgesehen von der selbstverständlichen Wahl einer senkrechten Anordnung wurde diese Forderung durch eine strenge Führung des zylindrischen Düsenmantels in einem an die Gegendüse angedrehten Hohlzylinder, Verschraubung der beiden Düsen und anschließende Durchbohrung beider Werkstücke gemeinsam erreicht. Auf diese Weise war die gegenseitige Paßgenauigkeit der Stücke auch nach den wiederholten Zerlegungen (etwa zum Zwecke von Änderungen) gewährleistet. Die endgültige Form (Abbildung 6) wurde durch schrittweise Änderung der Abmessungen erreicht. Um eine Stauung des Strahls in der Auffangdüse zu vermeiden, wurde diese vorsichtig von unten her erweitert. Eine zunächst vorhandene starke Empfindlichkeit des Strahls gegen geringste Erschütterungen der Apparatur ließ sich durch leichte Facettierung mit gebrochener unterer Kante an der Eintrittsstelle, die eine gewisse Führung des Strahls bewirkte, beseitigen. Diese Facettierung wurde ebenfalls schrittweise vorgenommen, bis die erforderliche Strahlstabilität erreicht war. Im Betrieb bildete sich an der facettierten Stelle um den Strahl herum ein Flüssigkeitswulst aus, der das Spritzen im stationären Betrieb zuverlässig verhinderte. Der mögliche Einfluß dieses Flüssigkeitswulstes auf den zu messenden Effekt wird später diskutiert

In der endgültigen Ausführung hatte die Gegendüse auf 1 mm Länge den der Austrittsdüse entsprechenden Durchmesser von 2 mm, der für ein sauberes Anliegen des Strahls notwendig war. Die Erprobung fand jeweils unter Versuchsbedingungen, d.h. Vakuum statt, da sich zeigte, daß das Spritzverhalten unter normalen Druckverhältnissen anders war als im Vakuum.

In der für die Messungen benutzten Ausführung zeigte sich trotz der geschilderten Maßnahmen eine Unstabilität des Strahls bei Strahlgeschwindigkeiten $> 2500 \text{ cm sec}^{-1}$. Da sich andererseits bei Strahlgeschwindigkeiten $< 1500 \text{ cm sec}^{-1}$ der Strahl nicht mehr zuverlässig an die Düsenwandung anlegte, wurden die Versuche nur in diesem Geschwindigkeitsbereich ausgeführt. Die durchweg benutzte Strahlgeschwindigkeit von ca. 2000 cm sec^{-1} (dies entspricht einem Durchfluß von 3,8 l/min) ergab nach beiden Seiten ausreichenden Sicherheitspielraum. Bei einem Abstand von 1 mm zwischen Düse und Gegendüse entsprach diese Geschwindigkeit einem Alter der Oberfläche an der Eintrittsstelle des Strahls von $5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$. Dieses lag damit wesentlich unter der aus den dynamischen Oberflächenspannungsmessungen folgenden Relaxationszeit von ungefähr 10^{-3} sec (siehe Einleitung) und gewährleistete somit eine hinreichend frische Oberfläche im Sinne der Versuchsidee.

Der Strahl ließ sich durch zwei Aussparungen in dem Führungszylinder der Gegendüse beobachten. Diese gestatteten den Durchblick und sorgten zugleich für den Kontakt zwischen dem Strahl und der Gasphase innerhalb der Meßkammer. Die Meßkammer besaß zwei Fenster. Durch das hintere konnte der Strahl beleuchtet werden. Das vordere diente zur Beobachtung (siehe Abbildung 7).

Da beim Anlaufen des Strahls und bei der Entlüftung der Meßkammer ein Spritzen am Strahl nicht zu vermeiden war (siehe auch Versuchsdruckführung), wurde der Boden der Meßkammer leicht konisch ausgebildet und an seiner tiefsten Stelle ein Ablaufrohr angebracht, das zu einem über Schliff angesetzten Kolben (ÜG) führte. Dieses Überlaufgefäß konnte während der Messung durch einen Hahn (H4) von der Meßkammer (MK) abgetrennt werden.

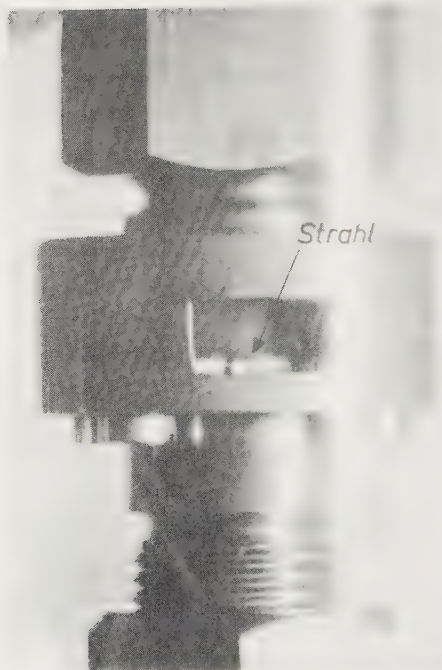


Abb. 7: Meßdüse im Betrieb

B. Das Kreislaufsystem

Als Umlaufpumpe wurde eine zweistufige Kreiseipumpe aus V4A-Stahl (Sihi AO 1114 KKd) benutzt, die auf beiden Seiten durch je ein Stopfbuchsenpaar mit zwischengeschalteter Überdruckkammer abgedichtet war. Sie erzeugte einen Druckunterschied von max. 2 Atm. Diese Pumpe beförderte das Wasser zum Thermostaten (siehe Abschnitt D), wo es in einer Wärmeaustauschschlange (WA) aus Kupferrohr von insgesamt 10 m Länge auf die Versuchstemperatur gebracht wurde.

Eine sorgfältige Temperaturanpassung war notwendig, weil unter Betriebsbedingungen durch in Wärme umgesetzte mechanische Arbeit allein ca. 1,32 kcal/min in den Thermostaten eingebracht wurden, was einer Temperaturerhöhung des zum Versuch benutzten Wassers von ca. $0,35^{\circ}\text{C min}^{-1}$ entsprochen hätte. Eine Temperaturerhöhung von $0,35^{\circ}\text{C}$ hätte bereits einer Dampfdruckerhöhung von ca. 0,35 Torr entsprochen und dementsprechend den erwarteten Effekt verfälscht.

Die Wärmeaustauschschlange war einerseits an die von der Pumpe herkommende Rohrleitung andererseits an die Meßkammer angeflanscht, diese ihrerseits mittels Flansch auf das Vorratsgefäß (VG) aufgesetzt. Als Dichtungsmaterial diente, wie auch bei den anderen Flanschverbindungen des Kreislaufs, Blei.

Das Vorratsgefäß (VG) bestand aus 2 V4A Stahlflanschen von 10 cm Durchmesser, zwischen die ein Glasrohr von 8 cm Durchmesser und 50 cm Länge eingespannt war (ca. 2,5 l Inhalt). Die Abdichtung wurde dabei durch teflonumhüllte Gewebegummiringe erreicht. Dieses Vorratsgefäß diente vor allem als Puffer zur Beruhigung des Kreislaufs. In seinem Innern war ein Thermometer (Th2) angebracht, um die Wassertemperatur im Kreislauf zu kontrollieren und mit der Temperatur im Thermostaten vergleichen zu können. Vom Boden des Vorratsgefäßes führte, ebenfalls angeflanscht, die Rohrleitung zurück zur Umlaufpumpe.

C. Die Stabilisierung der Strahlgeschwindigkeit

Da die Bedingungen im Kreislaufsystem sowohl während eines Versuches wie auch von Versuch zu Versuch konstant blieben, war die Strahlgeschwindigkeit bei gegebener Düse lediglich abhängig von der Drehzahl der Umlaufpumpe. Eine Eichung erfolgte mittels der durch die Düse hindurchgeflossenen Menge Wassers. Die Drehzahl diente dann als Maß für die Strahlgeschwindigkeit. Die Stabilisierung der Strahlgeschwindigkeit lief damit auf eine Stabilisierung der Drehzahl der Umlaufpumpe hinaus.

Um die Anordnung nicht unnötig zu komplizieren, wurde diese Stabilisierung nicht automatisch sondern durch Nachregelung von Hand vorgenommen. Die Umlaufpumpe wurde von einem Gleichstrommotor (Mt2) angetrieben, der starr an die Pumpe gekuppelt war und zusätzlich auf seiner Achse einen Generator (G2) trug, der die Anzeigespannung für ein in Umdrehungen min^{-1} geeichtes Drehspulinstrument lieferte. Die Drehzahlregelung erfolgte dabei nach dem Prinzip des Leonhard-Ward-Antriebes (siehe Abbildung 5). Dieser verwendet neben dem zu regelnden Motor einen weiteren Motor, der als Hilfsmotor einen Gleichstromgenerator antreibt, dessen Spannung über seinen Feldstrom geregelt wird. Mit der Spannung dieses Generators wird der zu regelnde Gleichstrommotor gespeist, der im allgemeinen, um gleichbleibendes Drehmoment zu erhalten, mit fester Feldspannung arbeitet, also nur am Anker eine veränderliche Spannung erhält.

Man bekommt auf diese Weise ein stufenloses Getriebe, dessen Drehzahl mit einem einfachen Regelwiderstand verhältnismäßig geringer Belastbarkeit (kleiner Feldstrom des Generators) eingestellt werden kann.

An der Feldwicklung des Antriebsmotors (Mt2) lagen 24 Volt, am Anker eine variable Spannung, die der Generator (G1) erzeugte, den seinerseits ein Drehstrommotor von $4 \frac{1}{2}$ PS (Mt1) antrieb. Den durch einen Vorwiderstand (R) geregelten Feldstrom des Generators (G1) lieferte ein Gleichrichteraggregat (in Abbildung 5 nicht eingezeichnet), den Feldstrom des Motors (Mt2) die Hausleitung.

D. Der Thermostat

Für den Thermostaten wurde ein oben offenes quaderförmiges Gefäß gebaut, das ca. 165 l Wasser faßte. Drei der Wände (Rückwand, Seitenwände) bestanden aus feuerverzinktem und lackiertem Stahlblech und waren als Hohlwände von 10 cm Dicke ausgebildet, die mit Steinwolle gefüllt waren. Die Rückwand hatte ein Fenster von 10 cm Durchmesser, vor das eine Lampe zur Beleuchtung des Strahls montiert war. Der Boden des Thermostaten bestand ebenfalls aus Stahlblech und war auf ein zweizölliges Bodenbrett aufgeschraubt, das zugleich der Wärmeisolierung diente. An seiner Vorderseite trug der Thermostat einen Rahmen aus Winkeleisen, in den eine 8 mm starke geschliffene Glasplatte eingekittet war, die es ermöglichte, die Apparatur im Thermostaten zu kontrollieren und insbesondere die Ablesungen an den Manometern und Thermometern vorzunehmen. Die durch diese Glasplatte bewirkte Wärmeisolierung erwies sich als ausreichend, zumal in dieser Hinsicht an den Thermostaten nur geringe Ansprüche zu stellen waren, da alle Experimente in der Umgebung der Zimmertemperatur ausgeführt wurden. Die größte Abweichung von Zimmertemperatur betrug 15°C . Beheizt wurde der Thermostat durch 2 stabförmige Heizelemente (HIE) zu je 1,5 KW Leistung, die in 3 Stufen von je 500 Watt eingeschaltet werden konnten, so daß insgesamt eine Heizleistung von 3000 Watt zur Verfügung stand. Einer der Stäbe diente dabei jedoch nur als Zusatzheizung, die nach Bedarf, insbesondere z.B. zum schnellen "Hochheizen" nach Neufüllung des Thermostaten, eingeschaltet wurde. Er war nicht in die Temperaturregelung einbezogen.

Zur Kühlung diente ein 6 m langes wasserdurchflossenes Kupferrohr (KS) mit einer lichten Weite von 6 mm. Die Durchmischung des Thermostaten-

wassers wurde mittels zweier Propeller vorgenommen, die in 40 cm Abstand auf einer gemeinsamen Achse saßen, die ein auf den oberen Rand des Thermostaten aufgeschraubter Motor antrieb.

Die Apparatur war so an der Wand des Labors befestigt, daß der Thermostat von unten her mittels zweier Flaschenzüge über sie gezogen werden konnte. In der Betriebsstellung wurde er fixiert. Diese Anordnung ermöglichte es, die Apparatur außerhalb des Thermostaten vollständig betriebsbereit zu machen (siehe Abbildung 8).

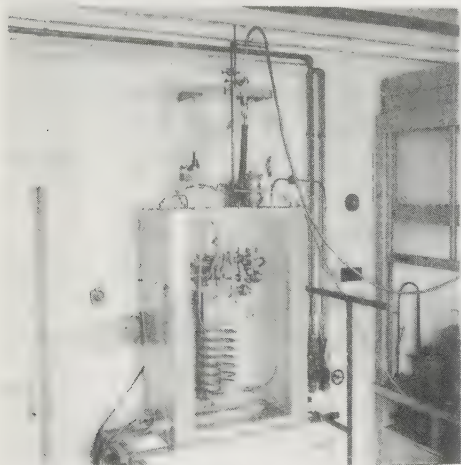


Abb. 8: Thermostat und in diesen eintauchender Teil der Apparatur

Sobald sich die gewünschte Temperatur im Thermostaten eingestellt hatte (Dauer ca. 1 Stunde für 20°C), blieb diese bis auf 10^{-2}°C konstant. Die Temperaturregelung erfolgte in üblicher Weise mittels einstellbaren Schaltthermometers und Relais durch intermittierendes Heizen.

E. Die Vakuumapparatur

Die Vakuumapparatur war außerhalb des Thermostaten in üblicher Weise aus Glas gefertigt. Als Vakuumpumpe diente eine Gasballastpumpe (Leybold VP2), die durch einen Hahn abgetrennt werden konnte. Dann folgte eine Kühlfalle und ein weiterer Hahn, der es ermöglichte, die Kühlfalle während des Experiments zu entleeren. Dies war notwendig, weil bei der Entlüftung der Apparatur stets Wasser mit abgesaugt wurde, so daß sich die Kühlfalle jeweils nach einiger

Zeit mit Eis zugesetzt hatte. Es folgte ein Puffervolumen von 4 l. Dieser Teil der Vakuumapparatur, der in einer NS19-Schliffhülse endete, ist in Abbildung 5, weil ohne Besonderheiten, nur angedeutet.

Der Übergang zur eigentlichen Versuchsapparatur wurde mittels eines Tombakfaltenbalges (in Abbildung 5 nicht eingezeichnet) besorgt. Dieser war notwendig, um mechanische Toleranzen auszugleichen, wenn die Apparatur nach Zerlegen neu montiert wurde, und insbesondere um die Erschütterungen beim Anlaufen der Umlaufpumpe von der Glasapparatur fernzuhalten.

An dem der Vakuumpumpe zugewandten Ende trug dieser Faltenbalg einen NS19-Schliffkern und am anderen Ende ein Messingrohr, das bereits (wie die ganze eigentliche Versuchsapparatur) in den Thermostaten eintauchte. Das Eintauchen auch der Vakuumleitungen, soweit sie für den Meßvorgang wesentlich waren, wurde durch die Natur des Problems gefordert. Da Wasserdampfdrucke gemessen werden sollten, wäre bei Versuchen über Zimmertemperatur eine Messung unmöglich geworden, wenn Teile der mit dem Wasserdampf in Berührung stehenden Apparatur eine niedrigere als die Versuchstemperatur gehabt hätten, da dort zwangsläufig Kondensation stattgefunden hätte. Es wäre dann weitgehend der der niedrigeren Temperatur zugeordnete Gleichgewichtsdampfdruck und nicht der gesuchte mit der wärmeren Strahloberfläche im Gleichgewicht stehende Dampfdruck gemessen worden.

Um alle bei der Messung störenden, weil außerhalb des Thermostaten befindlichen Teile der Vakuumleitungen abtrennen zu können, war innerhalb des Thermostaten der Hahn H1 vorhanden. Der Hahn H3 diente als Kurzschlußhahn für das Differentialmanometer (DM). Er war notwendig, weil zu Beginn des Auspumpens so große Druckunterschiede am Manometer auftreten konnten, daß ein Durchschlagen unvermeidlich gewesen wäre. Der Hahn H4 diente zur Abtrennung des Überlaufgefäßes (ÜG) während der Messung, da die in diesem vorhandene alte Oberfläche die Messung beeinträchtigt hätte. Die Hähne H2, H5, H6 machten es möglich, sowohl die Meßkammer (MK) nebst linker Seite des Differentialmanometers als auch dessen rechte Seite oder das Vorratsgefäß getrennt auspumpen oder auch zwei dieser Volumina miteinander verbinden zu können, ohne den Druck in den jeweils unbeteiligten Volumina zu ändern.

Da sich die Hähne bei der Messung im Thermostaten befanden, wurden an ihre Korrosionsbeständigkeit entsprechende Anforderungen gestellt. Außerdem mußten sie von oben bedienbar sein, wodurch die Lage der Anschlußstutzen nicht einheitlich war. Sie wurden in der Institutswerkstatt angefertigt. Als Material wurde Messing benutzt. Zur Abdichtung nach außen diente eine Mem-

bran aus schwarzem Gummi. Die Trennung der beiden angeschlossenen Volumina wurde durch eine in einen Ventilsitz gepreßte Kugel aus nichtrostendem Stahl bewirkt.

Die im Thermostaten befindlichen Teile der Vakuumapparatur konnten ebenso wie das Kreislaufsystem weitgehend zerlegt werden. Die Trennstellen sind in Abbildung 5 durch Strichelung angedeutet. Das Manometer war mittels Vakuumschlauch angeschlossen. Der Übergang zur Glasapparatur erfolgte, wie bereits erwähnt, mittels Schliff. Die übrigen Verbindungen waren geflanscht mit Kleinflanschen der Nennwerte 10 (Leybold), entsprechend dem Innendurchmesser der verwendeten Rohrleitungen.

Da die Meßapparatur während der Messung zur Einstellung des dynamischen Dampfdrucks von der Vakuumpumpe abgetrennt werden mußte, also eine statisch betriebene Vakuumapparatur darstellte (siehe Versuchsdurchführung), waren an die Dichtigkeit trotz des relativ hohen inneren Drucks (um 20 Torr) sehr große Anforderungen zu stellen: Eine Undichtigkeit von nur 10^{-5} Torr $\cdot$ l $\cdot$ sec $^{-1}$, die etwa der Empfindlichkeit eines Halogenlecksuchers entspricht, hätte z.B. in der Meßkammer, die ein Volumen von ca. 0,3 l hatte, eine Druckzunahme von ca. 0,12 Torr/h bewirkt. Bei einer Versuchsdauer von gewöhnlich 4,5 h hätte das einer Druckzunahme von ca. 0,54 Torr entsprochen, hätte also in der Größenordnung des später gemessenen Effektes gelegen.

Da durch das Kreislaufsystem die Apparatur dauernd leicht, jeweils beim Anlaufen ziemlich stark erschüttelt wurde, war die erforderliche Dichtigkeit nur schwer aufrechtzuerhalten. So scheiterten viele Versuche an einer beim Anlaufen hervorgerufenen Undichtigkeit der Apparatur.

F. Die Meßanordnung

Die eigentliche Meßanordnung bestand aus der bereits geschilderten Meßkammer, in der die frische Oberfläche erzeugt wurde, und den zwei angeschlossenen Manometern. Der Dampfdruck der frischen Oberfläche wurde gegen den Dampfdruck einer alten Oberfläche gemessen. Ursprünglich war dazu noch, wie in den Vorversuchen, ein kleines Gefäß zur Aufnahme der Vergleichsoberfläche vorhanden. Da dieses durch den oberen Flansch des Vorratsgefäßes in dieses eingeführt wurde, um dort von dem aus der Gegendüse ablaufenden Strahl temperiert zu werden, war es ebenfalls aus Metall gefertigt. Als Differentialmanometer diente ein Quecksilbermanometer mit Rückschlagventilen,

das mit einem Kathetometer abgelesen wurde. Diese Anordnung hatte zwei Nachteile: Wegen der Metallauführung konnte nicht beobachtet werden, ob bei der Entlüftung überhaupt noch Wasser in diesem Vergleichsgefäß verblieb. Außerdem war die Apparatur wegen des Einbaus in den Thermostaten gedrängter aufgebaut als in den Vorversuchen, so daß der Abstand zwischen Düse und Vergleichsgefäß nur noch etwa 20 cm betrug gegenüber 80 cm. in den Vorversuchen. Dadurch kam eine Rückwirkung auf den Strahl zustande.

Daher wurde die im Vergleichsgefäß befindliche Oberfläche durch die Wasseroberfläche in einem wassergefüllten Differentialmanometer ersetzt und das vorher benutzte Quecksilbermanometer entfernt. Der Dampfdruck der alten Oberfläche selbst wurde absolut gemessen mittels eines verkürzten Hg-Manometers. - Hier erscheint natürlich im Wassermanometer nicht nur auf der gewünschten Seite alte Wasseroberfläche, sondern auch auf der der Meßkammer zugewandten Seite. Diese auf den ersten Blick unverständliche Anordnung findet ihre Rechtfertigung in den unterschiedlichen Verdampfungskoeffizienten frischer und alter Oberfläche (siehe Diskussion).

Schließlich wurde bei gleichbleibender Meßanordnung (Ablesung zweier Manometer) zu Absolutmessungen des Druckes in der Meßkammer übergegangen (Begründung siehe Versuchsergebnisse).

4. Die Versuchsdurchführung

A. Die Vorbereitung des Versuchs

Zunächst wurde die Apparatur montiert, wobei die Dichtungen jeweils erneuert werden mußten, und das Kreislaufsystem mit etwa 6 l Wasser gefüllt. Da diese Menge nicht kritisch war, konnten dann jeweils 3 bis 4 Versuche durchgeführt werden, ehe das Wasser wieder ergänzt werden mußte.

Nachdem das Wasser im Thermostaten zunächst mit voller Heizleistung (3000 Watt) und ohne zusätzliche Kühlung bis dicht unter die Versuchstemperatur aufgeheizt worden war, wurde die Kühlung eingeschaltet und die Heizleistung auf 500 Watt erniedrigt, soweit in der Nähe der Zimmertemperatur (-5°C , $+10^{\circ}\text{C}$) gemessen wurde. Bei höheren Temperaturen waren höhere Heizstufen notwendig.

Währenddessen konnte die Vakuumpumpe zur Entlüftung der Apparatur in Betrieb genommen werden. Dabei wurden insgesamt etwa 200 bis 300 cm³ Wasser abgepumpt. Das bedeutete kräftiges Sieden des Wassers in der Apparatur. Dieser Vorgang nahm etwa drei Stunden in Anspruch. Zunächst waren alle Hähne H1 bis H6 geöffnet. Während der ersten Stunde wurde bei ruhender, anschließend bei laufender Umlaufpumpe entlüftet. Diese Abstufung war notwendig wegen des Abdichtungsverfahrens der benutzten Kreiselpumpe (Doppelstopfbuchsen mit zwischengeschalteter Druckkammer), das nur im Betriebszustand ausreichende Dichtigkeit sicherstellte. Daher nahm die Umlaufpumpe über Nacht soviel Luft auf, daß ein sofortiges Anschalten unter Vakuum ein übermäßiges Spritzen am Strahl zur Folge gehabt hätte. Die Meßkammer wäre dabei unnötig mit Wasser vollgelaufen. Nach ausreichender Vorentlüftung hielt sich das Spritzen am Strahl in Grenzen und verschwand nahezu vollständig bei fortschreitender Entlüftung, obwohl auch dann der Druck in der Meßkammer bis zu 10 Torr unter dem zur benutzten Temperatur gehörenden Gleichgewichtsdampfdruck lag.

Nun wurde H4 geschlossen und damit das Überlaufgefäß abgetrennt, ebenso mit H6 das Vorratsgefäß. Die anderen Hähne wurden nahezu geschlossen, damit an der Meßkammer vorsichtig nachgepumpt werden konnte, nämlich gerade soweit, daß die Meßkammer ausgetrocknet wurde, ohne jedoch neuerliches Spritzen am Strahl zu verursachen. Die Strahlstabilität konnte dabei durch das Fenster der Meßkammer kontrolliert werden.

B. Die Messung

Während der Messung waren die Hähne H 1 bis H 6 geschlossen, die Vakuumpumpe also von der Meßanordnung, die einzelnen Teile der Apparatur voneinander getrennt. Zu Beginn der Messung wurde alle 5 min (bei einigen Meßreihen alle 2 min), dann alle 15 min der Druck abgelesen, und zwar sowohl die Dampfdruckdifferenz zwischen Meßkammer und "Vergleichsseite" am Wasserdifferentialmanometer als auch der (während der Meßdauer noch nicht stationäre, - siehe Versuchsergebnisse) Absolutdruck auf der Seite der alten Oberfläche am verkürzten Quecksilbermanometer mittels Kathetometer. Der Druck in der Meßkammer ergab sich also als Summe des Absolutdrucks auf der Vergleichsseite und der Dampfdruckdifferenz zwischen Vergleichsseite und Meßkammer.

5. Die Versuchsergebnisse

A. Kontrollmessung des Gleichgewichtsdampfdrucks

Um die Genauigkeit des verwendeten Thermometers zu kontrollieren, wurde außer einem Vergleich mit einem geeichten Thermometer mit $0,1^{\circ}$ Einteilung noch eine Kontrollmessung zur Bestimmung des (statischen) Gleichgewichtsdampfdrucks durchgeführt. Als Temperatur wurde $20,3^{\circ}\text{C}$ gewählt. Das Ergebnis ist in Abbildung 9 wiedergegeben. Die waagerechte, gestrichelte Linie bedeutet

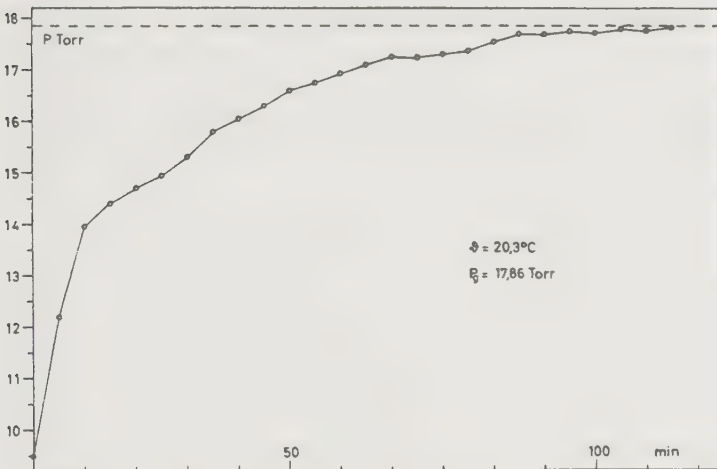


Abb. 9: Einstellung des Dampfdrucks über einer Gleichgewichtsoberfläche

den, den International Critical Tables¹⁹ entnommenen, zur Meßtemperatur gehörenden Gleichgewichtsdampfdruck, dem sich die Kurve asymptotisch nähert. Das Verhältnis Volumen/Oberfläche wurde kleiner gewählt als in der Versuchsanlage, um eine schnellere Einstellung zu erreichen (Volumen = 130 cm^3 , Oberfläche = 10 cm^2).

Dieser Versuch zeigt auch die langsame Einstellung des Gleichgewichtsdampfdrucks über einer ungereinigten Wasseroberfläche, beruhend auf dem niedrigen Verdampfungskoeffizienten einer solchen Oberfläche.

Aus dem Kurvenverlauf läßt sich gemäß

$$\beta = \frac{V}{O} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \frac{1}{t - t_0} \ln \frac{P_g - P_0}{P_g - P} \quad (2)$$

(β = Verdampfungskoeffizient, V = Meßvolumen, O = Wasseroberfläche, M = Molmasse, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur, t = Zeit, P_g = Gleichgewichtsdampfdruck, P = Druck im Meßvolumen; ein Verdampfungskoeffizient von $\beta = 7 \cdot 10^{-6}$ errechnen. (Unter stark verbesserten Reinheitsbedingungen wurde ein Verdampfungskoeffizient $\beta = 2 \cdot 10^{-3}$ ermittelt.)

Da die Bedingungen dieses Versuches in etwa den Bedingungen im Differentialmanometer, das die Vergleichsoberfläche enthält, entsprachen, wird durch ihn zugleich auch die sehr langsame Einstellung des Gleichgewichtsdampfdruck auf der Vergleichsseite der Versuchsanordnung erklärt, die wegen eines größeren Verhältnisses Meßvolumen/Oberfläche sogar über 4 Stunden in Anspruch nahm. Da die bereits erwähnte Restundichtigkeit der Umlaufpumpe eine derart lang ausgedehnte Meßdauer nicht zuließ, wurde zu Absolutmessungen übergegangen.

B. Messung des dynamischen Dampfdrucks

Die Meßergebnisse sind in den Abbildungen 10 bis 12 zusammengestellt. Wie-dergegeben sind nur solche Meßreihen, die nicht durch Störungen an der Appa-ratur unbrauchbar geworden waren. Die Abbildungen zeigen die Einstellung des partiellen Gleichgewichtsdampfdrucks über der Ungleichgewichtswasserober-fläche nach Abschalten der Vakuumpumpe und Schließen der Hähne. Die Exposi-tionsdauer der Strahloberfläche beträgt einheitlich $5 \cdot 10^{-5}$ sec (siehe Apparatur). An der Abszisse ist die Beobachtungszeit in Minuten aufgetragen, an der Ordi-nate die zugehörigen Drucke in Torr. Die Versuchstemperaturen sind in den Abbildungen angegeben. Die gestrichelten waagerechten Geraden bedeuten den jeweiligen, zur Versuchstemperatur gehörenden Gleichgewichtsdampfdruck.

Bei den meisten Versuchen betrug die Beobachtungsdauer 270 min. Eine längere Beobachtung war im allgemeinen nicht sinnvoll, da die im Kreislauf be-nutzte Kreiselpumpe nicht völlig vakuumdicht war, so daß eindringende Luft die Messungen zunehmend verfälschte. Wegen gelegentlicher, plötzlicher, stärkerer Lufteinbrüche mußten einige der Meßreihen vorzeitig abgebrochen werden. Deut-lich zeigt sich dieser Einfluß einströmender Luft an den Meßkurven der Ver-suche 2 und 4 in Abbildung 10 nach jeweils 210 Minuten Meßdauer.

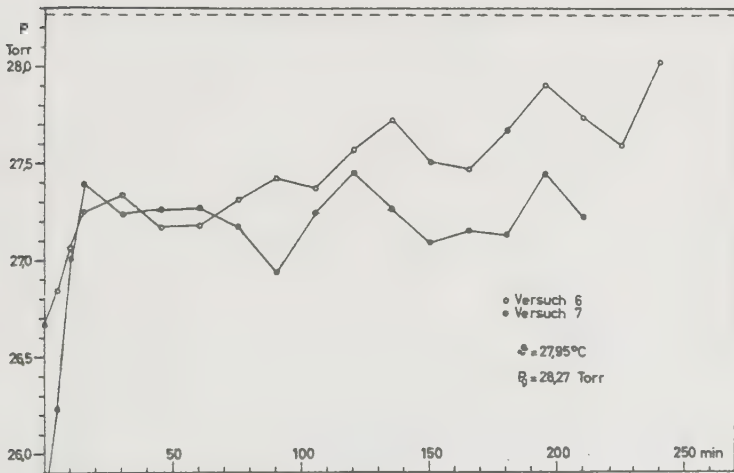
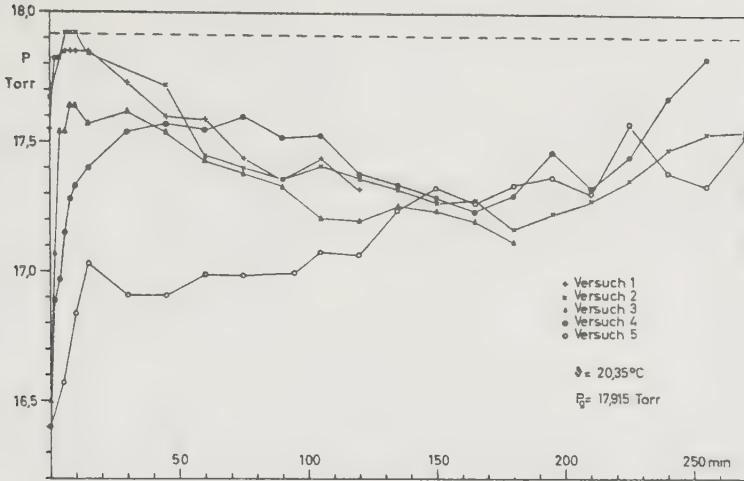


Abb. 10, Abb. 11: Einstellung des dynamischen Dampfdrucks

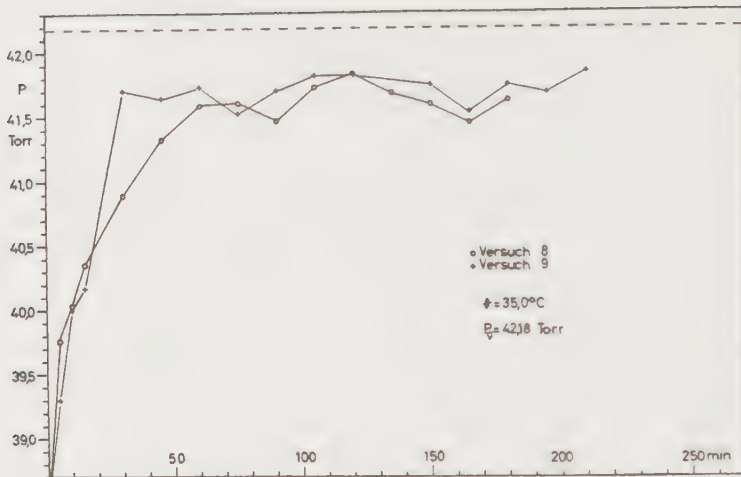


Abb. 12: Einstellung des dynamischen Dampfdrucks

Dieses Einströmen war von Versuch zu Versuch sehr verschieden und auch während eines Versuchs nicht gleichmäßig, wie sehr lang ausgedehnte (480 bis 500 min) Versuche ergaben. Dies ist wahrscheinlich auf den ungleichmäßigen Abrieb der Stopfbuchsenringe zurückzuführen. (Die Stopfbuchsendichtungen mußten erfahrungsgemäß während der Versuchsdauer einige Male nachgezogen werden, um ausreichende Dichtigkeit aufrechtzuerhalten.) Daher wurde auf eine die Lufteinströmung eliminierende Korrektur der Meßkurven verzichtet. Die Kurven zeigen also einen etwas höheren Druck als dem tatsächlich vorhandenen Wasserdampfpartialdruck entspricht, dies bedeutet eine Verminderung der gesuchten Dampfdruckerniedrigung.

Die meisten Messungen fanden bei $20,35^{\circ}\text{C}$ statt. Bei dieser Temperatur wurde auch der unterschiedliche Anfangsverlauf der Kurven untersucht. Dieser wird verursacht durch den Einfluß der durch Spritzen am Strahl beim Anlaufen des Wasserkreislaufs erzeugten Gleichgewichtsoberfläche in der Meßkammer. Offenbar blieb ein von der Dauer des Nachtrocknens und natürlich vom Ausmaß des Spritzens abhängiger Rest des Spritzwassers in der Meßkammer zurück (siehe Versuchsdurchführung).

Dies wird bestätigt durch die in Abbildung 10 gezeigten Meßreihen 1, 2, 3, 4 und 5. - Bei den Versuchen 1 und 2 wurde auf ein Nachtrocknen der Meßkammer verzichtet. Hier erreichen die Meßkurven bald nach Beginn der Messung zunächst ungefähr den Gleichgewichtsdampfdruck, um dann wieder abzufallen. Die unterschiedliche Höhe des anfänglichen Anstieges ist durch verschiedene Größe der Gleichgewichtsoberfläche leicht erklärbar. Bei Versuch 3 dagegen wurde die Meßkammer 15 Minuten, bei Versuch 4 80 Minuten und bei Versuch 5 130 Minuten nachgetrocknet. Der Anfangsverlauf wird ersichtlich zunehmend flacher. (Versuch 5 zeigt schon nach kurzer Zeit nur noch den allmählichen Druckanstieg durch einströmende Luft.)

Die sehr langen notwendigen Nachtrocknungszeiten sind aus folgenden Gründen plausibel:

1. Wegen des hohen Verdampfungskoeffizienten der Strahloberfläche und des niedrigen der Gleichgewichtsoberfläche (siehe Einleitung) verdampfte, sobald das Verhältnis von Gleichgewichtsoberfläche zu Strahloberfläche gleich dem reziproken Verhältnis der zugehörigen Verdampfungskoeffizienten der Oberflächen war ($\approx 10^3$), am Strahl bereits ebenso viel wie an einer 1000mal so großen Gleichgewichtsoberfläche.
2. Trotz der im vorhergehenden Kapitel beschriebenen Maßnahmen war ein gelegentliches Spritzen am Strahl beim Nachtrocknen nicht ganz zu vermeiden. Dadurch wurde in geringem Maße neue Gleichgewichtsoberfläche in der Meßkammer gebildet, so daß die Abtrocknung auch hierdurch verzögert wurde.

Wie die Kurven 1 bis 4 in Abbildung 10 deutlich zeigen, wird die störende Gleichgewichtsoberfläche auch durch den Strahl selbst "abgetrocknet". Dieser Vorgang ließ sich auch an dem im Blickfeld des Beobachtungsfensters liegenden Spritzwasser verfolgen. Diese Beobachtung ist ein qualitativer Hinweis auf die Existenz eines dynamischen Dampfdrucks. Die Ergebnisse der Messungen für die verschiedenen Temperaturen sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Bei $20,35^\circ\text{C}$ wurde der mittlere Druckwert bei $t = 165 \text{ min}$ benutzt, d.h. der Punkt, an dem die Verdampfung des störenden Spritzwassers weitgehend beendet war. Richtiger wäre es, den dem ersten (nahezu) stationären Kurventeil von Kurve 5 entsprechenden Druck zu nehmen (eingeklammerte Werte in Tabelle 2), da zum früheren Zeitpunkt der Einfluß einströmender Luft weniger ausgeprägt ist. Weil dieser Wert sich nur auf eine Meßreihe stützt, wurde er der weiteren Diskussion nicht zugrunde gelegt.

Für die beiden anderen Temperaturen wurden die mittleren Druckwerte für die ersten stationären Kurventeile in Tabelle 2 eingetragen.

Auf die Angabe eines Meßfehlers ist verzichtet, da der störende Einfluß der Undichtigkeit schwer abzuschätzen ist.

Tabelle 2

$\vartheta^{\circ}\text{C}$	$P_g \text{ Torr}^{19}$	$P_d - P_g \text{ Torr}$	$\frac{P_d - P_g}{P_g} \cdot 100$
20,35	17,915	-0,67 (-1,0)	-3,7 (-5,5)
27,95	28,27	-1,0	-3,5
35,0	42,18	-0,6	-1,4

Expositionsdauer der Strahloberfläche $5 \cdot 10^{-5} \text{ sec.}$

C. Die Pumpwirkung des Meßstrahls

Schließlich wurde noch die Saugwirkung des Strahls gemessen, und dazu während eines Versuches bei $20,35^{\circ}\text{C}$ in die Apparatur Luft eingelassen bis zu einem Gesamtdruck (Wasserdampfpartialdruck + Luftpartialdruck) von 49 Torr. Nach einer Einstellzeit von 15 min blieb die Druckdifferenz zwischen Meßkammer und dem Vorratsgefäß stationär -0,7 Torr, d.h. sie hatte nahezu denselben Wert wie bei dem eigentlichen Versuch ohne Luft.

In zwei weiteren Versuchen wurde die Pumpwirkung des Strahls bei Normaldruck gemessen, die Meßdüse also als Wasserstrahlpumpe betrieben. Dabei stellte sich eine Druckdifferenz von nur -5 Torr gegenüber dem Außendruck ein, die nach einer Einstellzeit von etwa 5 min während der ganzen Versuchsdauer (240 min) stationär blieb. Die Strahlgeschwindigkeit war dabei, wie bei den Messungen des dynamischen Dampfdrucks, $v = 2000 \text{ cm sec}^{-1}$.

Der Strahl besitzt also eine geringe Saugwirkung, die einerseits bei Druckunterschieden von der Größenordnung des gesuchten Effektes den Abschluß der Meßkammer gegen das Vorratsgefäß gewährleistet, andererseits aber diesen Effekt nicht vortäuschen kann (siehe Diskussion).

6. Diskussion

Die Messungen mit der endgültigen Apparatur ergaben bei Zimmertemperatur und einer Expositionszeit der Strahloberfläche von $5 \cdot 10^{-5}$ sec eine Dampfdruckerniedrigung von mindestens 3,7% gegenüber dem statischen Wert (siehe Tabelle 2).

Dem stehen die Werte aus den Vorversuchen gegenüber, bei denen unter gleichen Bedingungen grundsätzlich geringere Werte für den dynamischen Dampfdruck ermittelt wurden, die einer Dampfdruckerniedrigung von 8,9% entsprechen (siehe Vorversuche). Wesentliche Ursache für diesen Unterschied muß die geringere Dichtigkeit der Umlaufpumpe der endgültigen Apparatur sein.

Bei den Vorversuchen wurde eine leihweise überlassene Kreiselpumpe mit Gußstahlgehäuse benutzt, die an der Achse durch eine Schleifringdichtung abgedichtet war. Sie erwies sich als sehr dicht, hatte jedoch den Nachteil starker Rostbildung. Dieser Rost setzte sich überall in der Apparatur, insbesondere auch in der Gegendüse fest.

Für die endgültige Apparatur wurde deshalb eine Kreiselpumpe aus nichtrostendem Stahl angeschafft, die nur mit Stopfbuchsendichtung zu erhalten war, aber zuverlässig vakuumdicht sein sollte.

Eine Elimination des Luftpartialdrucks durch Extrapolation der Druckmessungen ist wegen des ungleichmäßigen Einstromens der Luft nicht gerechtfertigt (siehe Versuchsergebnisse). Tut man dies trotzdem für die Kurven 2 und 4 (Abbildung 10), bei denen der Verlauf ein einigermaßen gleichmäßiges Einstromen nicht ausschließt (die Einstellung des dynamischen Dampfdrucks erfolgt wegen des hohen dynamischen Verdampfungskoeffizienten sehr rasch), so würde sich $\Delta P = -1,5$ Torr ergeben, entsprechend einer Druckerniedrigung von 8,4% gegenüber dem statischen Wert in recht guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Vorversuche.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich grundsätzlich über der frischen Wasseroberfläche ein gut meßbarer negativer Druckunterschied gegenüber dem zur jeweiligen Temperatur gehörenden statischen Dampfdruck einstellte. Besonders überzeugend in diesem Zusammenhang sind die Versuche mit dem anfänglichen Druckanstieg bis (bzw. nahe bis) zum statischen Gleichgewichtsdampfdruck infolge von in der Meßkammer befindlichem Spritzwasser, bei denen der Druck dann langsam wieder abnahm (siehe Abbildung 10, Versuch 1 und 2). Dadurch kann ausgeschlossen werden, daß die festgestellten Druckdifferenzen einfach auf Messung sich sehr langsam einstellender, während der Versuchsdauer noch nicht stationär gewordener Drucke beruhen.

Entscheidend für die Bewertung der Ergebnisse ist nun die Frage, ob auch andere Einflüsse, die mit dem diskutierten dynamischen Oberflächenverhalten nichts zu tun haben, Druckabweichungen entsprechender Größe verursachen können. Die bereits diskutierte Undichtigkeit der Umlaufpumpe kann den gesuchten Effekt nur verkleinern, scheidet also als triviale Ursache aus.

Andere Faktoren, die den Druck in der Meßkammer systematisch beeinflussen können, sind:

A. Pumpwirkung des Strahls

Auch ein glatter Strahl kann natürlich als (wenn auch schlechte) Wasserstrahlpumpe wirken. (Bei Wasserstrahlpumpen bemüht man sich bekanntlich, durch geeignete Strahlauflösung die Pumpwirkung möglichst groß zu machen.)

Man findet nun überall im Zusammenhang mit Wasserstrahlpumpen die Bemerkung, daß eine solche Pumpe nicht unter den Dampfdruck des sie betreibenden Wassers pumpen könne. Daß dies keinesfalls so sein muß, ist leicht zu sehen.

Durch Saugwirkung wird einerseits Dampf (bzw. Gas) aus dem Saugsystem wegbeefördert, $\dot{n}_{\text{sog}}$, andererseits findet am Strahl Verdampfung statt, $\dot{n}_{\text{verd}}$. Im stationären Zustand gilt

$$\dot{n}_{\text{sog}} + \dot{n}_{\text{verd}} = 0 \quad (3)$$

Für die Wegbeeförderung des Dampfes sei ganz roh angenommen, daß der Strahl ein ihm anliegendes, hohlzylindrisches Dampfvolumen gegebenen Querschnitts q mitführt. Bei idealem Gasverhalten des Wasserdampfes gilt dann für die in der Sekunde transportierte Molzahl:

$$\dot{n}_{\text{sog}} = -vq \frac{P}{RT}$$

(v = Strahlgeschwindigkeit, P = Druck in der Meßkammer, R = allgem. Gas-konstante, T = abs. Temperatur)

oder, wenn $d \ll r$

(r = Strahlradius, d = Dicke der mitgeführten Schicht):

$$\dot{n}_{\text{sog}} = -v2\pi rd \frac{P}{RT} \quad (4)$$

$\dot{n}_{\text{verd}}$ ist durch die HERTZ-KNUDSENSche Gleichung²⁰ gegeben:

$$\dot{n}_{\text{verd}} = \beta_s \frac{P_s - P}{\sqrt{2\pi MRT}} O = \beta_s \frac{P_s - P}{\sqrt{2\pi MRT}} 2\pi r h \quad (5)$$

(β_s = Verdampfungskoeffizient an der Strahloberfläche, P_s = Sättigungsdampfdruck des Strahls, M = Molgewicht der betreffenden Flüssigkeit, O = Strahloberfläche, h = Höhe des Strahls)

Einsetzen von (4) und (5) in (3) liefert:

$$\frac{P_s - P}{P} = \frac{v d}{\beta_s h} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \quad (6)$$

Mit den Versuchs- und Apparaturdaten

$v = 2000 \text{ cm sec}^{-1}$, $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$, $T = 295^\circ\text{K}$, $h = 10^{-1} \text{ cm}$,

$R = 8,3 \cdot 10^7 \text{ erg grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, ergibt Gl.(6)

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{P_s - P}{P} = 1,35 \frac{d}{\beta_s} \quad (7)$$

In Tabelle 3 sind $\frac{\Delta P}{P} \cdot 100$ Werte (stationäre Druckabweichung infolge Pumpwirkung in Prozent des Gleichgewichtsdruckes) für verschiedene Verdampfungskoeffizienten und Schichtdicken mitgenommenen Dampfes gemäß Gl. (7) wiedergegeben.

Tabelle 3

$d \backslash \beta_s$	0,04	0,5	0,8
0,01 mm	3,4	0,27	0,17
0,1 mm	34	2,7	1,7

Für $\beta_s = 0,04$, das ist der größte an einer ruhenden Oberfläche gemessene Verdampfungskoeffizient (siehe Einleitung), und $d = 0,1 \text{ mm}$, das bedeutet $1/10$ des Strahlradius, würde eine mit einem glatten Wasserstrahl arbeitende Pumpe bei Zimmertemperatur bereits 34% unter den Gleichgewichtsdampfdruck pumpen. Derartiges ist nun auch an (sehr wirksamen) Wasserstrahlpumpen nie beobachtet worden, obwohl bei diesen eine Dampfmitnahme dieses Ausmaßes (Dampfanteil das 0,2fache des Strahlquerschnitts; bei guten Wasserstrahlpumpen ist der Dampfanteil etwa 2,5mal so groß) leicht möglich ist (wobei allerdings die emittierende Oberfläche ebenfalls größer ist). Es muß also der Verdampfungskoeffizient bei einer frischen Oberfläche wesentlich größer sein als bei einer

ruhenden; d.h. auf diese Weise läßt sich das HICKMANNsche Versuchsergebnis (siehe Einleitung) qualitativ bestätigen.

Benutzt man den Wert $\beta_s = 0,8$ (HICKMANN hatte maximal $\beta_s = 0,5$ bei einer Strahlexpositionszeit von 10^{-3} sec gemessen; möglicherweise wäre bei einer Strahlexpositionszeit von $5 \cdot 10^{-5}$ sec ein noch näher an eins gelegener Wert passender), so reduziert sich die Pumpwirkung für $d = 0,1$ mm auf 1,7%.

Diese für Wasserstrahlpumpen geltenden Überlegungen treffen prinzipiell auch für die in dieser Arbeit benutzte Versuchsanordnung zu. Wie jedoch die Versuchsergebnisse (Abschnitt C) zeigen, liegt die Pumpwirkung des Strahls im vorliegenden Fall noch wesentlich unter den in Tabelle 3 für $d = 0,01$ mm mitgeteilten Werten. Ihr Einfluß auf den gemessenen Effekt ist daher vernachlässigbar.

B. Abkühlung der Strahloberfläche im Zusammenhang mit Oberflächenneubildung

Bei Neubildung einer Flüssigkeitsoberfläche kühlt sich diese bekanntlich ab. Einer niedrigeren Oberflächentemperatur entspricht ein niedrigerer Dampfdruck.

Die pro Flächeneinheit umgesetzte Wärmemenge Q ist bei isotherm verlaufender Neubildung gegeben gemäß

$$Q = T \frac{d\sigma}{dT}$$

Nimmt man an, daß an der Austrittsstelle des Strahles (Ort der Oberflächenneubildung) eine diesem Energiebetrag $Q = -1,4 \cdot 10^{-6}$ cal cm⁻² ($\frac{d\sigma}{dT} \approx -0,2$ dyn cm⁻¹, $T \approx 300^\circ\text{K}$) entsprechende Abkühlung der obersten Molekülschicht auftritt, so erhält diese Schicht bei einer Dicke von $\lambda = 3 \cdot 10^{-8}$ cm eine Temperatur, die um $\Delta_0 T = -47^\circ\text{C}$ unter der des Flüssigkeitsinnern liegt. Dabei ist noch vorausgesetzt, daß die Oberflächenschicht die spezifische Wärme des Flüssigkeitsinnern besitzt.

Während der Abwärtsbewegung des Strahles kühlt diese Temperatur infolge von Wärmeleitung ab. Zur Abschätzung der Abklingzeit sei die Geometrie des ebenen Problems angenommen.

Die Lösung für die Orts-Zeitabhängigkeit der Temperatur ist in diesem Fall bekanntlich ²¹

$$\Delta T = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\sqrt{at}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta_0 T e^{-\frac{(\alpha y)^2}{4at}} d\alpha$$

($\Delta_0 T$ = Anfangsverteilung, a = Temperaturleitfähigkeit, t = Zeit, y = zur Strahloberfläche senkrechte Koordinate, α = Integrationsparameter)

Nach der Transformation $\xi = \frac{\alpha - y}{2\sqrt{at}}$ und Berücksichtigung der diskontinuierlichen Anfangsverteilung erhält man

$$\Delta T = \frac{\Delta_0 T}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-\lambda - y}{2\sqrt{at}}}^{\frac{\lambda - y}{2\sqrt{at}}} e^{-\xi^2} d\xi$$

Für die Stelle $y = 0$ reicht das erste Glied der integrierten Reihe für $e^{-\xi^2}$ aus. Aufgelöst nach der Zeit ergibt sich

$$t = \frac{\lambda^2}{a\pi} \left(\frac{\Delta_0 T}{\Delta T} \right)^2$$

Mit den angegebenen Werten für λ und $\Delta_0 T$, $a = 1,42 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ sec}$ und $\Delta T / \Delta_0 T = 10^{-3}$ resultiert $t = 2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$, d.h. die anfängliche Temperaturdifferenz zwischen Oberfläche und Flüssigkeitsinnern von 47°C ist in diesem Zeitraum auf $0,05^\circ\text{C}$ abgefallen. Der Vergleich mit der Expositionszeit des Strahls, $t = 5 \cdot 10^{-5} \text{ sec}$, zeigt, daß nahezu spontan praktisch isotherme Verhältnisse am Strahl vorliegen, dieser Temperatureinfluß also keine Rolle spielt.

Diesen im Sinne einer Druckverminderung in der Strahlkammer wirkenden Einflüssen stehen die folgenden mit entgegengesetzter Richtung gegenüber.

C. Gleichgewichtsoberfläche im Meßraum

Eine im Meßvolumen neben der Strahloberfläche noch vorhandene Gleichgewichtswasseroberfläche könnte bei ausreichender Größe einen vorhandenen Effekt durch ihren eigenen Dampfdruck völlig überdecken.

Die Zahl der an einer Oberfläche verdampfenden Mole $\cdot \text{sec}^{-1}$ ist durch Gl. (5) gegeben. Diese ist sowohl für die frische Strahloberfläche als auch für die alte Oberfläche anzusetzen. Das Vorzeichen sei so gewählt, daß bei positivem Vorzeichen Verdampfung, bei negativem Kondensation erfolgt.

Für die frische Strahloberfläche gilt

$$\dot{n}_s = \beta_d O_s \frac{P_d - P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (8)$$

($\dot{n}_s$ = in der Zeiteinheit kondensierende Molzahl am Strahl, O_s = Strahloberfläche, P_d = Sättigungsdampfdruck des Strahls, P = Druck in der Meßkammer, β_d = Verdampfungskoeffizient der Strahloberfläche),
für die Gleichgewichtsoberfläche

$$\dot{n}_g = \beta_g O_g \frac{P_g - P}{\sqrt{2\pi MRT}} \quad (9)$$

($\dot{n}_g$ = in der Zeiteinheit verdampfende Molzahl an der Gleichgewichtsoberfläche, O_g = Gleichgewichtsoberfläche, P_g = Gleichgewichtsdampfdruck, β_g = Verdampfungskoeffizient der Gleichgewichtsoberfläche).

Für den stationären Zustand, der hier allein interessiert, muß gelten

$$\dot{n}_g + \dot{n}_s = 0 \quad (10)$$

Gl. (8) und (9) in (10) ergibt

$$P = \frac{\beta_d O_s P_d + \beta_g O_g P_g}{\beta_d O_s + \beta_g O_g} \quad (11)$$

Nach dem Abtrocknen der Meßkammerwand (siehe Versuchsdurchführung und Versuchsergebnisse) ist an zwei Stellen innerhalb des Meßvolumens noch alte Oberfläche vorhanden (siehe Apparat): die Wasseroberfläche im Manometer von etwa $0,3 \text{ cm}^2$, die Oberfläche des den Strahl umgebenden Wulstes von etwa $0,2 \text{ cm}^2$.

Betrachtet man die Wulstoberfläche als ruhend, so stehen sich $0,063 \text{ cm}^2$ Strahloberfläche und $0,5 \text{ cm}^2$ Gleichgewichtsoberfläche gegenüber.

Nimmt man für die Gleichgewichtsoberfläche $\beta_g = 0,01$ an, einen Wert, der nur bei besonderen Sauberkeitsvorkehrungen für begrenzte Zeit erreicht wird (PRUEGER¹³ mißt zum Beispiel bei Wasser, das genügend lange mit Glas in Berührung stand, ohne sonst verunreinigt zu werden, nur $\beta_g = 5 \cdot 10^{-6}$; ein eigener allerdings nur sehr roh ausgeführter Versuch unter ziemlich sauberen Bedingungen - gründliche Reinigung, 3fach destilliertes Wasser - ergab einen Verdampfungskoeffizienten von max. 0,002), so folgt mit $\beta_d = 0,5$, $P_g = 17,92 \text{ Torr}$ bei $20,35^\circ\text{C}$ und gemessenem $P = 17,25$:

$$\frac{P - P_d}{P_d} = \frac{\beta_g O_g (P_g - P)}{(\beta_d O_s + \beta_g O_g) P - \beta_g O_g P_g} = 0,006$$

d.h. die (den Effekt vermindernde) Abweichung ist (nach entsprechender Trocknung) vernachlässigbar.

Zirkuliert der Wulst, so liegen die Verhältnisse noch günstiger. Dann gehört zum jeweiligen Oberflächenalter (gekennzeichnet durch den zugehörigen Verdampfungskoeffizienten β_d) ein dynamischer Dampfdruck P_w und ein dynamischer Verdampfungskoeffizient β_w . Mit der aus der bereits genannten Arbeit¹⁵ entnommenen Beziehung

$$\zeta_o - \zeta_\infty = \frac{RT}{o_m} \ln \frac{\beta_w}{\beta_g}$$

(o_m = Moloberfläche bei monomolekularer Schicht)
und der Gl. (1) der Einleitung ergibt sich

$$P_g \beta_g = P_w \beta_w \quad (12)$$

Stellt man Gl. (11) nur für den mitbewegten Wulst und die Strahloberfläche auf, so erhält man

$$P = \frac{\beta_d O_s P_d + \beta_w O_w P_w}{\beta_d O_s + \beta_w O_w} \quad (11a)$$

Wegen (12) stimmt der Zähler der rechten Seite der Gl. (11a) mit dem von Gl. (11) überein, der Nenner wird mit abnehmendem Oberflächenalter des Wulstes größer. Der Druck in der Meßkammer sinkt also mit abnehmendem Oberflächenalter des Wulstes; dessen Einfluß wird also bei Mitbewegung kleiner.

D. Krümmung der Strahloberfläche

Der Gleichgewichtsdampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche hängt nach THOMPSON von der Oberflächenkrümmung ab. Für eine zylindrische Oberfläche mit dem Krümmungsradius r gilt

$$\ln \frac{P}{P_{\infty}} = \frac{M\sigma}{rRT}$$

(P = Druck über der gekrümmten Oberfläche, P_{∞} = Druck über ebener Oberfläche, M = Molmasse, σ = Oberflächenspannung, R = allgem. Gaskonstante, T = abs. Temperatur).

Der übliche Faktor 2 auf der rechten Seite entfällt hier im Gegensatz zur entsprechenden Gleichung für kugelförmige Tropfen.

Mit den Versuchs- bzw. Apparaturdaten $M = 18 \text{ g mol}^{-1}$, $r = 0,1 \text{ cm}$, $T = 300^{\circ}\text{K}$, $R = 8,3 \cdot 10^7 \text{ erg grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ und wenn man $\sigma = 100 \text{ dyn cm}^{-1}$ zugrunde legt, ergibt sich

$$\frac{P - P_{\infty}}{P_{\infty}} = 0,72 \cdot 10^{-6}$$

und ist damit vernachlässigbar klein.

Schließlich könnte

E. ein Oberflächenfilm kapillaraktiver Verunreinigungen auf der Strahloberfläche

die Versuche beeinträchtigen.

Nimmt man zur Abschätzung an, daß sich auf der Strahloberfläche ein durchgehender Film von der Form eines geschlossenen Rohres gebildet hat, in dem der Strahl geführt wird, so ergibt sich der Oberflächenspannungsgradient, dem dieser Film standhalten müßte, unter Voraussetzung laminarer Strömung (für die Abschätzung ungünstiger Fall) auf folgende Weise:

In einem Rohr herrscht die bekannte parabolische Ortsabhängigkeit der Geschwindigkeit

$$v(r) = 2 \bar{v} \frac{a^2 - r^2}{a^2}$$

($v(r)$ = Geschwindigkeit in Strahlrichtung, $\bar{v}$ = mittlere Geschwindigkeit, a = Rohrradius, r = zur Strömungsachse senkrechte Koordinate)
 $\bar{v}$ folgt aus dem durchfließenden Volumen V gemäß

$$\bar{v} = \frac{V}{a^2 \pi}$$

Die am Umfang angreifende Tangentialspannung τ_{rx} ist gegeben durch

$$\tau_{rx} = - \left(\frac{\partial v(r)}{\partial r} \right)_{r=a} = 4 \frac{\bar{v}}{a} \eta$$

(η = dyn. Zähigkeit)

Für diese gilt wiederum

$$\frac{d\sigma}{dx} = -\tau_{rx}$$

(x = Strömungsachse)

Mit den Versuchsdaten $\bar{v} = 2000 \text{ cm sec}^{-1}$, $a = 0,1 \text{ cm}$

und $\eta_{\text{H}_2\text{O}, 20^\circ\text{C}} = 10^{-2} \text{ dyn cm}^{-2} \text{ sec}$, erhält man

$$\frac{d\sigma}{dx} = 800 \text{ dyn cm}^{-2}$$

Ein Spannungsgradient dieser Größe kann von einem Oberflächenfilm kapillaraktiver Stoffe nicht entfernt aufgenommen werden. Ein solcher Film kann sich demnach gar nicht ausbilden.

Insgesamt kann zu dem in der vorliegenden Arbeit unternommenen Versuch, dynamische Dampfdrucke bei Wasser zu messen, folgendes festgestellt werden:

Einen wesentlichen Einfluß auf die Messung haben nur die Undichtigkeit der Umlaufpumpe und eine etwa vorhandene Pumpwirkung des Strahls. Dabei wirkt die Undichtigkeit im Sinne einer Verkleinerung des gesuchten Effekts, während eine Pumpwirkung die gesuchte Erscheinung vortäuschen kann.

Die Diskussion unter A zeigt, daß letztere Möglichkeit wegen der geringen Saugwirkung des Strahls in der benutzten Meßanordnung ausscheidet, die gemessenen Druckdifferenzen also auf dem gesuchten Effekt beruhen müssen.

Die Abnahme des Effektes mit steigender Temperatur (siehe Tabelle 2) ist plausibel. Die Fehlereinflüsse gestatten jedoch keine sichere Aussage.

Das gegenüber den berechneten Werten der Tabelle 1 (siehe Einleitung) sehr viel geringere experimentelle Ergebnis kann (wiederum von Fehlermöglichkeiten abgesehen) darauf beruhen, daß der Rechnung die Annahme zugrunde liegt, die besonderen Grenzflächeneigenschaften seien in einer monomolekularen Schicht lokalisiert. Wenn auch tiefere Schichten im Grenzflächengleichgewicht wesentlich vom Flüssigkeitsinnern verschieden sind, ist die Differenz $\sigma_c - \sigma_\infty$ in Gl. (1) um die Anteile zu groß, die von den tieferen Schichten herrühren, und das berechnete $P_d - P_g$ wird entsprechend kleiner.

Literaturverzeichnis

- 1) E. Fischer, Z.Physik 127, 49 (1949)
- 2) Ph. Lenard, Wissenschaftliche Abhandlungen, Bd. I. Leipzig (1942),
Seite 106
- 3) R. Hiss, Dissertation Heidelberg (1913)
- 4) F. Schmidt und H. Steyer, Ann.Physik (IV) 79, 442 (1926)
- 5) E. Kleinmann, Ann.Physik (IV) 80, 245 (1926)
- 6) E.O. Seitz, Ann.Physik (V) 1, 1099 (1929)
- 7) R. Defay und J. Hommelen, Ind.Chim.Belge, 23, 597 (1958)
- 8) E. Buchwald und H. König, Ann.Physik (V) 23, 557 (1935); 26, 659 (1936)
- 9) R. Pallasch, Ann.Physik (V) 40, 463 (1941)
- 10) W. Göring, Z. Elektrochemie 63, 1069 (1959); 63, 1077 (1959)
- 11) K.C.D. Hickmann, Ind.Engng.Chem. 46, 1442 (1954)
- 12) M. Knudsen, Ann.Physik, 47, 697 (1915)
- 13) W. Prüger, Z.Physik, 115, 202 (1940)
- 14) T. Alty, Phil.Mag. 15, 82 (1933)
- 15) B. Stuke, Z. Elektrochemie. 63, 140 (1959)
- 16) B. Stuke, Chem.Ing.Technik, 33, 173 (1961)
- 17) J.D. Bernal and R.H. Fowler, J. Chem. Physics, 1, 515 (1933)
- 18) B. Stuke, erscheint demnächst
- 19) Int. Crit. Tables, 1. Auflage McGraw-Hill Book Company,
New York (1928), Bd. III, Seite 211
- 20) M. Vollmer, Kinetik der Phasenbildung, Verlag von Theodor Steinkopff,
Dresden und Leipzig (1939), Seite 21
- 21) Ph. Frank und R. Mises, Die Differentialgleichungen und Integral-
gleichungen der Mechanik und Physik, 2. Auflage Friedr.
Vieweg und Sohn Braunschweig (1935), Seite 532

Lebenslauf

Am 10. Juni 1932 wurde ich, Edmund Heinrich Truernit, als Sohn des Bäckermeisters Edmund Truernit und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Karthaus in Neheim/Ruhr geboren. Von 1938 bis 1942 besuchte ich die dortige Volksschule und vom Herbst 1942 an das Städt. Neusprachliche Gymnasium, an dem ich im Februar 1951 meine Reifeprüfung ablegte.

Zum Sommersemester 1951 wurde ich an der Ludwig-Maximilians-Universität zu München in der Naturwissenschaftlichen und Rechtswissenschaftlichen Fakultät immatrikuliert. Ich legte zunächst fünf Semester lang das Schwergewicht auf das juristische Studium, das ich dann abbrach, um mich ausschließlich dem Studium der Physik zuzuwenden. Im Februar 1956 legte ich die Diplomvorprüfung für Physiker ab. Bei Herrn Prof. Dr. B. Stuke war ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München vom November 1956 bis zum Juni 1963 mit der Durchführung der vorliegenden Doktorarbeit beschäftigt.

